

**ZWEIPHOTONEN – PHOTOEMISSION UND BILDPOENTIAL –
ZUSTÄNDE AN Cu(111), Ni(111) UND Cu(100)**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Friedhelm Hage
aus Kalletal – Hohenhausen

München, den 16. Juni 1986

**Zweiphotonen- Photoemission
und Bildpotential- Zustände
an Cu(111), Ni(111) und Cu(100)**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig- Maximilians- Universität
München

vorgelegt von
Friedhelm Hage
aus Kalletal- Hohenhausen

München, am 16. Juni 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Steinmann

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1986

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusammen mit K. Giesen /23/ eine Apparatur für Zweiphotonen- Photoemission aufgebaut. Für die Anregung der Photoelektronen ist ein zweistufiger Farbstofflaser entwickelt worden. Die Photonenenergie war kontinuierlich zwischen 1.9 und 4.76 eV durchstimmbar. Damit konnten wir im ersten Schritt in leere elektronische Zustände bis zum Vakuumniveau anregen. Die Pulsenergie des Lasers war ausreichend, um diese Zustände im zweiten Schritt zu ionisieren und die Energie- und Winkelverteilung der Zweiphotonen- Photoelektronen mit derselben Genauigkeit wie in Einphotonen- Photoemission zu untersuchen. Der Farbstofflaser konnte zwischen reiner s- und reiner p- Polarisation umgeschaltet werden. Damit waren wir in der Lage, die Symmetrie von Zwischenzuständen zu festzustellen. Neben der Zweiphotonen- Photoemission konnte in derselben Apparatur auch Einphotonen- Photoemission durchgeführt werden, um die zu untersuchenden Oberflächen genau zu charakterisieren.

Die Bindungsenergien von elektronischen Anfangs- und Zwischenzuständen konnten in Zweiphotonen- Photoemission mit einer Genauigkeit bis zu ± 20 meV gemessen werden. Für die Anfangszustände ergab die Zweiphotonen- Photoemission dieselben Bindungsenergien wie die Einphotonen- Photoemission. Dadurch konnten wir zeigen, daß die intensive Laserbestrahlung der Oberflächen keine zusätzlichen Störeffekte erzeugt hatte.

Wir haben die Bildpotentialzustände an den Cu(111), Ni(111) und Cu(100) Oberflächen untersucht. An den (111) Flächen ergaben sich für den niedrigsten Zustand in der Serie ($n=1$) drei Möglichkeiten zur Bestimmung der Bindungsenergie: 1) Es wurde resonante Anregung aus den bekannten Oberflächenzuständen als Anfangszuständen durchgeführt. Die Bindungsenergie ergab sich aus der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Resonanzphotonenenergie. 2) Dieselbe Bindungsenergie

erhielten wir aus der Energie der Anfangszustände und der Resonanzphotonenenergie. 3) Es konnte auch indirekte Anregung außerhalb der Resonanz beobachtet werden, und die Photoemissionsstrukturen ergaben wiederum identische Bindungsenergien für den $n=1$ - Zustand.

Bei Cu(100) war nur die weniger effektive Anregung aus besetzten Volumenzuständen möglich. Hier haben wir zusätzlich zu $n=1$ auch erstmalig $n=2$ beobachtet und die Bindungsenergie dieses Zustandes bestimmt. Insgesamt waren die Bindungsenergien deutlich kleiner als an den (111) Flächen. Für $n=1$ konnte außerdem die effektive Masse aus Dispersionsmessungen ermittelt werden.

Vergleichbare Messungen hat K. Giesen an Ag(111) und Ag(100) Oberflächen durchgeführt /23/. Unter Einbeziehung seiner Resultate haben wir festgestellt, daß an den untersuchten Flächen die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände nicht von der Art des Materials, sondern nur von der Orientierung der Oberflächen abhängig war. Die Genauigkeit der Resultate ließ den Schluß zu, daß die beobachteten Unterschiede nicht durch das von Garcia et al. /46/ vorgeschlagene Korrugationsmodell erklärt werden können. Das von Smith /45/ aufgestellte Phasenanalysemodell /45/ kann zwar die Erniedrigung der Bindungsenergien an den (100) Oberflächen im Vergleich zu (111) qualitativ erklären. Wegen der stark vereinfachten Modellannahmen konnte aber bei Ni(111) keine quantitative Übereinstimmung beobachtet werden. Die von uns bestimmten effektiven Massen der Elektronen in Bildpotentialzuständen werden von der Theorie nicht vollständig erklärt. Die abgeschätzten Linienbreiten stehen nicht im Widerspruch zur Theorie.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
I. Einleitung.....	1
II. Bildpotentialzustände.....	4
II.1. Physikalische Grundlagen.....	4
II.2. Bisherige experimentelle Daten zu Bildpotentialzuständen an Metalloberflächen.....	10
III. 2PPE als Spektroskopie unbesetzter Zustände...	13
III.1. Spektroskopie besetzter Zustände: 1PPE.....	13
III.2. Spektroskopie unbesetzter Zustände mit INVPES.	15
III.3. Die Zweiphotonen- Photoemission (2PPE).....	16
III.3.1. 2PPE als Methode zur Untersuchung unbesetzter elektronischer Zustände.....	16
III.3.2. Bisherige experimentelle Arbeiten über 2PPE...	21
IV. Experimenteller Aufbau.....	23
IV.1. Vorüberlegungen.....	23
IV.2. Die Lichtquelle für 2PPE.....	24
IV.3. Die UHV- Apparatur und die Probenpräparation..	32
IV.4. Der Elektronenenergieanalysator und die Signalverarbeitung.....	36
IV.5. Charakterisierung der Oberflächen mit 1PPE....	40
IV.5.1. Die Cu(111) Oberfläche.....	41
IV.5.2. Die Ni(111) Oberfläche.....	43
IV.5.3. Die Cu(100) Oberfläche.....	44
V. 2PPE an Cu(111) und Interpretation der Ergebnisse.....	47
V.1. Anregungsprozesse für 2PPE an Cu(111).....	47

V.2.	Energieverteilungskurven der 2PPE von Cu(111).	50
V.3.	Das Resonanzverhalten.....	53
V.4.	Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Photonenenergie.....	56
V.5.	Der Einfluß intensiver Laserstrahlung auf die Bindungsenergie der untersuchten Zustände.....	64
V.6.	Die Bindungsenergie des n=1 Bildpotential- zustandes an Cu(111).....	66
VI.	2PPE von Ni(111) und Interpretation der Ergebnisse.....	59
VI.1.	Anregungsprozesse für 2PPE an Ni(111).....	69
VI.2.	Energieverteilungskurven der 2PPE von Ni(111).	71
VI.3.	Das Resonanzverhalten.....	72
VI.4.	Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Photonenenergie.....	74
VI.5.	Die Bindungsenergie des n=1 Bildpotential- zustandes an Ni(111).....	77
VII.	2PPE von Cu(100) und Interpretation der Ergebnisse.....	78
VII.1.	Anregungsprozesse für 2PPE an Cu(100).....	78
VII.2.	Energieverteilungskurven der 2PPE von Cu(100).	81
VII.2.1.	2PPE in Normalenemission.....	81
VII.2.2.	Dispersion des n=1 Zustandes.....	85
VIII.	Die Bindungsenergien der Bildpotential- zustände an den (111)- und (100)- Flächen: Vergleiche.....	89
VIII.1.	Ergebnisse der 2PPE und inversen Photoemission im Vergleich.....	89
VIII.2.	Das Korrugationsmodell.....	91
VIII.3.	Die Phasenanalyse.....	96
VIII.3.1.	Vorstellung des Modells.....	96

VIII.3.2.	Ergebnisse der Phasenanalyse und 2PPE- Daten im kritischen Vergleich.....	102
VIII.4.	Weitere Modellansätze zur Beschreibung der Bildpotentialzustände.....	104
VIII.4.1.	Veränderte Kristall- und Oberflächenpotentiale	104
VIII.4.2.	Effektive Massen.....	106
VIII.4.3.	Linienbreite der Bildpotentialzustände.....	108
IX.	Literaturverzeichnis.....	109

Zusammenfassung

I. Einleitung

Die elektronischen Zustände von Festkörpern sind im Grundzustand bis zum Fermi-niveau besetzt. Werden die Elektronen optisch in Endzustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt, dann können sie den Kristall verlassen und im Außenraum analysiert werden. Hierauf beruht die Methode der Photoelektronenspektroskopie. Die so emittierten Elektronen bringen Informationen über ihre Anfangs- und Endzustände mit. Werden Elektronen in den Bereich zwischen Fermi- und Vakuumniveau angeregt, dann können sie den Kristall nicht verlassen. Mithilfe der Photoemission kann dieser Energiebereich deshalb nicht untersucht werden.

In den letzten Jahren ist versucht worden, den für Photoemission nicht zugänglichen Energiebereich zwischen Fermi- und Vakuumniveau mithilfe der Bremsstrahlungs-Spektroskopie zu untersuchen (Inverse Photoemission). Dazu werden niederenergetische Elektronen auf die Oberfläche eines einkristallinen Festkörpers geschossen. Bei bekannter Anfangsenergie der Elektronen wird die emittierte Bremsstrahlung analysiert. Daraus kann Information über die Endzustände gewonnen werden, die nach optischen Übergängen im Bereich oberhalb des Fermi-niveaus liegen. Die Meßgenauigkeit dieser Methode bleibt aber um etwa eine Größenordnung hinter der der Photoemission zurück.

Um diesen Energiebereich der unbesetzten elektronischen Zustände zwischen Fermi- und Vakuumniveau mit der Genauigkeit der Photoemission untersuchen zu können, sollte in der vorliegenden Arbeit die Methode der Zweiphotonen-Photoemission entwickelt werden. Elektronen aus Anfangszuständen unterhalb des Fermi-niveaus sind im ersten Schritt einer zweistufigen Anregung zunächst in die Zwischenzustände zwischen Fermi- und Vakuumniveau anzuregen. Diese Zwischenzustände sollen dann im zweiten Schritt so ionisiert werden, daß die emittierten Photoelektronen in ihrer Energie- und Winkelverteilung wie in

der Einphotonen- Photoemission untersucht werden können. In Zusammenarbeit mit K.Giesen sollte eine Apparatur aufgebaut werden, in der diese Zweiphotonen- Photoemissionsexperimente mit der angestrebten Genauigkeit durchgeführt werden konnten. Dazu mußten bestimmte Anforderungen an die anregende Lichtquelle und die Analyse der Photoelektronen gestellt werden.

Mit der Zweiphotonen- Photoemission haben wir Bildpotentialzustände an Metalloberflächen untersucht. Aus theoretischen Arbeiten war bekannt, daß diese im unbesetzten Bereich zwischen Fermi- und Vakuumniveau liegen sollten. Ferner wurde erwartet, daß diese Zustände eine relativ hohe Lebensdauer haben und damit energetisch schmaler sind als Volumen- oder Oberflächenzustände in diesem Energiebereich. Außerdem lagen Ergebnisse der inversen Photoemission vor, die die Existenz dieser Zustände experimentell bestätigten. Bildpotentialzustände vor Metalloberflächen sind immer dann zu erwarten, wenn Elektronen vor der Oberfläche die Wechselwirkung mit ihrer Bildladung im Innern des Kristalls spüren und durch Kristalleigenschaften (Bandlücke) daran gehindert werden, in den Kristall zu entweichen. In einem einfachen Modell entsteht eine Serie gebundener Zustände, die gegen das Vakuumniveau konvergieren und im Grundzustand unbesetzt sind.

Bildpotentialzustände sind nicht nur von akademischem Interesse. Ihre Bindungsenergie wird durch den Potentialverlauf vor der Oberfläche bestimmt. Dieses Potential beeinflußt auch die Adsorption von Atomen und Molekülen oder die Streuung von Elektronen und Ionen an Metalloberflächen. Die genaue Form des Potentials ist nicht sicher bekannt.

Damit ergab sich an dem System der Bildpotentialzustände vor Metalloberflächen die Möglichkeit, zum einen die Leistungsfähigkeit der Zweiphotonen- Photoemission in direktem Vergleich zur inversen Photoemission zu demonstrieren. Zum anderen konnten verbesserte numerische Ergebnisse von Bildpotentialzuständen gewonnen werden, die es ermöglichten,

unterschiedliche Modelle zu ihrer Beschreibung zu testen.

Bei der Zweiphotonenanregung sind Anfangszustände unterhalb des Fermi-niveaus beteiligt. Prinzipiell können auch sie mit der Methode der Zweiphotonen- Photoemission untersucht werden. Die daraus resultierende Bestimmung von Bindungsenergien besetzter elektronischer Zustände kann als Test dazu dienen, ob Zweiphotonen- Photoemission hier dieselben Ergebnisse liefert wie Einphotonen- Photoemission oder ob weitere Stör- effekte zu berücksichtigen sind.

II. Bildpotentialzustände

II.1. Physikalische Grundlagen

Die Einführung einer Oberfläche an einem Festkörper hebt dessen dreidimensionale Symmetrie auf. Die Koordinationszahl der Atome ist an der Oberfläche kleiner als im Volumen; geometrische und elektronische Strukturen werden verändert. Insbesondere geht die Periodizität der elektronischen Wellenfunktionen senkrecht zur Oberfläche verloren. Dies gibt Anlaß für die Existenz neuer elektronischer Zustände an Oberflächen auch in den Energiebereichen, in denen im Festkörper keine reellen Zustände erlaubt sind /34/, /35/. Mithilfe winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (vergl. Kap. III.1.) ist eine beträchtliche Anzahl besetzter **Oberflächenzustände** insbesondere an Metalloberflächen gefunden worden /2/, /3/. Die direkte Spektroskopie unbesetzter Oberflächenzustände zwischen E_F und E_{vac} war bislang nur mit inverser Photoemissionsspektroskopie (Kap. III.2.) möglich. Die in dieser Arbeit vorgestellte 2PPE soll hierfür verbesserte Möglichkeiten schaffen.

Der Vergleich theoretischer Rechnungen und experimenteller Daten zeigt, daß die besetzten Oberflächenzustände in ihren Bindungsenergien und Energiedispersionen im wesentlichen von den Eigenschaften des Festkörpers geprägt werden (**kristallinduzierte Zustände**, /36/). Auf ihre Eigenschaften hat der Verlauf der Potentialbarriere senkrecht zur Oberfläche nur einen untergeordneten Einfluß /37/.

LEED- und inverse Photoemissionsmessungen haben die Existenz einer Klasse von Oberflächenzuständen an Metallen aufgezeigt, deren Bindungsenergie an die Lage des Vakuumniveaus gekoppelt ist und von den elektronischen Eigenschaften der Unterlage weitgehend unbeeinflusst bleibt /38/. Ihre energetische Lage wird im wesentlichen durch den Verlauf des Oberflächenpotentials senkrecht zur Oberfläche bestimmt (**poten-**

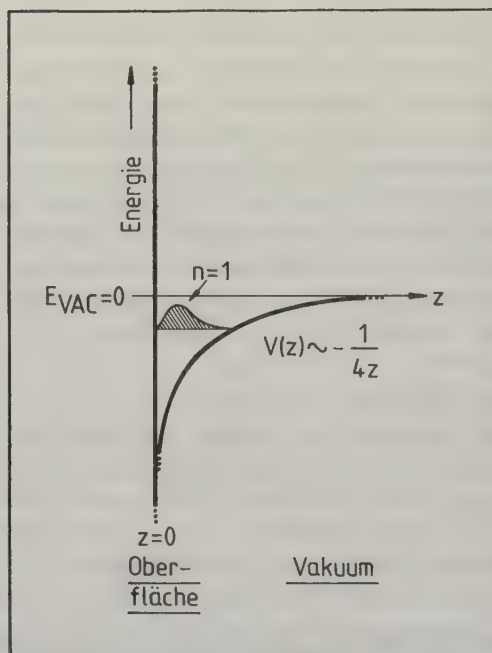
tialinduzierte Zustände): Bringt man ein Elektron vor eine Metalloberfläche, so wird im Kristall eine Bildladung induziert. Die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Elektron und seiner Bildladung kann dann zu einem gebundenen Zustand (Bildladungszustand) führen, wenn das Elektron nicht in den Kristall eindringen kann. Eine solche kristallseitige Potentialbarriere liegt zum Beispiel dann vor, wenn das Metall in dem entsprechenden energetischen Bereich senkrecht zur Oberfläche eine Bandlücke mit unerlaubten elektronischen Zuständen aufweist (z.B. Cu(100), Cu(111), Ni(111)).

Die Elektrostatik eines solchen Bildladungssystems ist bekannt. In Landau-Lifschitz /39/ findet man z.B. für den Verlauf des elektrostatischen Bildladungspotentials $V_{im}(z)$ senkrecht zur Oberfläche

$$V_{im}(z) = - (\epsilon-1)/(\epsilon+1) \cdot e / 4z \quad , \quad z > 0 \quad (2.1.),$$

wobei e die Elektronenladung, z die Koordinate senkrecht zur Oberfläche und ϵ der Realteil der Dielektrizitätskonstanten bedeuten und der Energienullpunkt im Vakuumniveau liegt.

Angeregt durch die Beobachtung von Bildladungszuständen an flüssigen He-Oberflächen haben Cole und Cohen /40/ erste theoretische Rechnungen für die Bindungsenergie solcher Zustände an Isolatoren durchgeführt. In Fig. 2.1. wird das verwendete Modellpotential dargestellt: Die Oberfläche bilde eine unendlich hohe Potentialwand, vor der die Elektronen parallel zur Oberfläche frei beweglich sind. In einer Schrödingergleichung läßt sich dieser freie Anteil abseparieren. Die Bildebene liege in der Oberfläche und der Potentialverlauf davor sei durch (2.1.) gegeben. Interpretiert man den Term $((\epsilon-1)/(\epsilon+1))/4$ als modifizierte Kernladungszahl, dann ist dieses Potentialsystem identisch zum Potential in der radialen Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms. Die resultierenden Energieeigenwerte im Bildpotentialsystem ergeben sich also analog zu denen des Wasserstoffproblems zu /40/:



Figur 2.1.: Einfaches Potentialsystem zur Beschreibung der Bildpotentialzustände im Wasserstoffmodell (/40/). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen $n=1$ - Zustand ist angedeutet.

$$E_n(n) = \left(\frac{1}{4} * (\varepsilon-1)/(\varepsilon+1) \right)^2 * Ry/n^2$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$Ry = 13.6 \text{ eV}$$

$$(2.2.).$$

Wird die freie Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche berücksichtigt, so gilt für die Gesamtenergie $E(n, k_{||})$ der Elektronen /40/:

$$E(n, k_{||}) = E_{vac} - (E_B(n) + \hbar^2 k_{||}^2 / 2m^*) \quad (2.3.)$$

mit $k_{||}$ als Komponente des k -Vektors parallel zur Oberfläche und m^* als Elektronenmasse bei dieser Bewegung. Mithilfe dieser Beschreibung konnten Cole und Cohen die in den Experimenten an flüssigen He-Oberflächen beobachteten Bindungsenergien erklären.

An **Metalloberflächen** wurden Bildpotentialzustände erstmalig mit inverser Photoemission direkt beobachtet /41/, /47/, /74/. Um das stark vereinfachte wasserstoffähnliche Modell auf Metalloberflächen übertragen zu können, muß folgendes berücksichtigt werden:

1. Der Realteil von ϵ ist frequenzabhängig. Dafür gilt folgende Abschätzung: Die Lebensdauer der Elektronen im Bildpotentialzustand ist gemäß Unschärferelation mit einer Energieunschärfe ΔE des Zustandes selbst und deshalb mit einer Frequenz verbunden. Aus theoretischen Überlegungen (geringe Streuwechselwirkung mit der Unterlage /42/) und inversen Photoemissionsmessungen /11/ folgt für Metalle (ω_p = Plasmafrequenz)

$$\Delta E < 0.1 \text{ eV} < \hbar \omega_p \approx 10 \text{ eV} \quad (2.4.).$$

Es genügt also, den Grenzfall $\Delta E \ll \hbar \omega_p$, also $\epsilon \rightarrow -\infty$ zu betrachten (statische DK):

$$(\epsilon - 1) / (\epsilon + 1) \rightarrow 1 \quad \text{für Metalle} \quad (2.5.).$$

2. Im Energiebereich möglicher Bildpotentialzustände sollte um das Vakuumniveau ein Bereich nicht erlaubter Volumenzustände (Energiefücke) existieren, damit die Elektronen nicht in den Kristall entweichen können. Eine nur endlich hohe Potentialwand erlaubt aber auch ein endlich tiefes Eindringen der Elektronen in den Kristall. Die Stärke der Dämpfung ist von der energetischen Lage des Zustandes innerhalb der Bandlücke abhängig und

beeinflusst die resultierende Bindungsenergie. Dieses modifizierte Potential (aufgeweichte Wand) kann durch einen Korrekturparameter $a(n)$ berücksichtigt werden (Quantendefekt, siehe z.B. /38/):

$$n \rightarrow n + a(n) \quad , \quad 0 < a < 1/2 \quad (2.6.),$$

3. Die Bildebene ($z=0$) muß nicht in der Oberfläche liegen. Lang und Kohn /43/ haben gezeigt, daß im "Jellium- Modell" die Position der Bildebene von der Elektronendichte im Kristall abhängig ist und deutlich vor der "Jellium- Kante" liegt.
4. Bei Annäherung an die Oberfläche wird das Bildpotential in der Bildebene nicht singulär /44/. Es muß an das innere Potential E_0 der Ionenrümpfe (Cu: $E_{vac} - E_0 \approx 10\text{eV}$) angekoppelt werden. Tiefliegende Zustände können durch diese Abweichung vom idealen Bildpotentialverlauf in ihrer Bindungsenergie beeinflusst werden, bei Bildpotentialzuständen ($E_{vac} - E_B < 1\text{eV}$, siehe unten) kann man diesen Einfluß zunächst vernachlässigen.

Unter Berücksichtigung von 1. - 4. ergibt sich für Metalle die Bindungsenergie bzw. die Gesamtenergie der Bildzustandselektronen bei zusätzlicher Bewegung parallel zur Oberfläche zu:

$$\begin{aligned} E_B(n) &= 1/16 * Ry / (n+a)^2 \\ &= 0.85\text{eV} / (n+a)^2 \end{aligned} \quad (2.7.),$$

$$E(n, k_{||}) = E_{vac} - (0.85\text{eV} / (n+a)^2 + \hbar^2 k_{||}^2 / 2m^*) \quad (2.8.).$$

Bei Metallen wird also eine Rydberg- ähnliche Serie erwartet, die etwa 1/16 der jeweiligen Bindungsenergie der Wasserstoffserie aufweist und an die Lage des Vakuumniveaus gekoppelt ist. Die Dispersion der Energiezustände im reziproken Raum existiert nur parallel zur Oberfläche und ist in erster Nähe-

rung **parabelförmig**, wobei durch zusätzliche Wechselwirkung mit der Unterlage die Elektronenmasse m^* von der Masse freier Elektronen abweichen kann. Die Lage der Bildebene vor der Oberfläche (typisch $1\text{\AA}$) verschiebt die Position des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im $n=1$ Zustand auf einige $\text{\AA}$ vor die oberste Netzebene /11/. Bei diesem Abstand kann die Störung des Bildpotentialzustandes durch die oberste Atomlage klein genug sein, das einfache Bild der Rydbergserie bei nur geringer Korrektur der Bindungsenergie aufrecht zu halten.

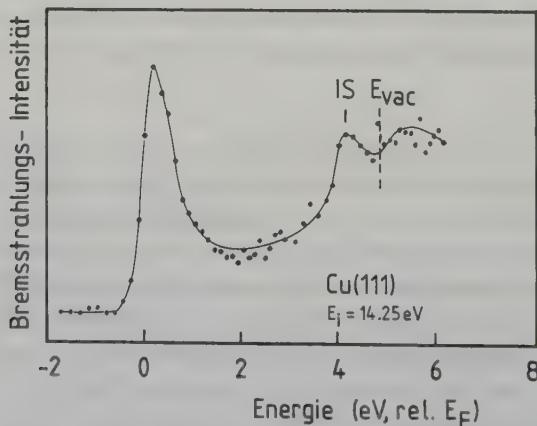
Es sind weitere Modelle zur Beschreibung der Bildzustandselektronen entwickelt worden, die die Punkte 1. - 4. mit ihrem Einfluß auf E_s und m^* eingehender diskutieren. Insbesondere untersucht die von Smith entwickelte Methode der Phasenanalyse /45/ das Reflexionsverhalten einer stehenden Elektronenwelle an der Bildpotentialbarriere einerseits und an der Kristalloberfläche andererseits und die daraus resultierende energetische Lage des gebundenen Zustandes. Die Bindungsenergie wird davon abhängig, wo der gebundene Zustand energetisch innerhalb der Bandlücke liegt. Garcia et al. diskutieren den Einfluß der Oberflächenkorrugation auf effektive Masse und Bindungsenergie und postulieren in Abhängigkeit von m^* eine Verschiebung der Bindungsenergien bis zu mehreren eV /46/. (Eine detailliertere Diskussion erfolgt an späterer Stelle.)

Solche Modelle für die Beschreibung von Elektronen in Bildpotentialzuständen vor Metalloberflächen lassen sich aber nur überprüfen, wenn Vergleiche zu experimentellen Daten möglich sind, die mit hinreichender Genauigkeit die Bindungsenergien und effektiven Massen an verschiedenen Systemen wiedergeben. Im folgenden werden deshalb die aus der Literatur vorliegenden Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert.

II.2. Bisherige experimentelle Daten zu Bildladungszuständen an Metalloberflächen.

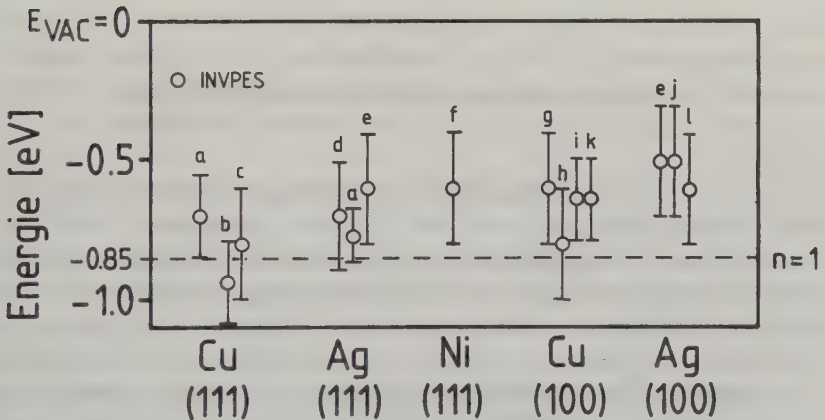
In LEED- Messungen wurden in den Intensitäten der elastisch rückgestreuten Elektronen Resonanzen beobachtet, die mit der Existenz von Bildladungszuständen bei etwa 1eV unterhalb E_{vac} erklärt werden konnten /38/. Aufgrund der stark beschränkten Energieauflösung dieser Methode von etwa 0.5eV war eine genauere Angabe der Bindungsenergien nicht möglich.

Mithilfe der inversen Photoemission wurden Bildladungszustände erstmalig von Johnson und Smith an Cu(100) und Ni(100) /41/, von Dose und Mitarbeitern /47/ und von Straub und Himpsel /74/ beobachtet. Die Figur 2.2. zeigt aus einer neueren Übersichtsarbeit von Straub und Himpsel /11/ ein typisches Spektrum. Für den $n=1$ Zustand kann E_{B} bei Cu(111) zu 0.70 ± 0.15 eV bestimmt werden. Wegen der angegebenen Fehlergrenzen bleibt es fraglich, ob eine Abweichung von 0.85eV signifikant ist. Aufgrund der eingeschränkten Energieauflösung und des Verhältnisses von Signal zu Untergrund ist es mit inverser Photoemission bislang nicht gelungen, Zustände $n>1$ zu beobachten.



Figur 2.2.: Der Bildpotentialzustand $n=1$ (IS) in einem typischen INVPEs- Spektrum von Cu(111) (/11/).

In Figur 2.3. sind die wesentlichen bislang publizierten $n=1$ Bindungsenergien für Bildladungszustände an Metalloberflächen zusammengestellt (ohne eigene 2PPE-Messungen). Da die Angaben relativ zur Energie des Vakuumniveaus erfolgen und dieses mit INVPES nicht direkt bestimmt werden kann, trägt dessen Unsicherheit mit zu den großen Fehlergrenzen von $\pm 20\%$ bei.



Figur 2.3.: Bisherige experimentelle Daten zu den Bindungsenergien von Bildpotentialzuständen. (Die Ergebnisse sind den folgenden Arbeiten entnommen: a: /11/, b: /75/, c: /80/, d: /81/, e: /38/, f: /10/, g: /82/, h: /47/, i: /75/, j: /83/, k: /74/, l: /46/.)

Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Bindungsenergie von $n=1$ im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem einfachen wasserstoff-ähnlichen Modell (ohne signifikanten Quantendefekt a in Gl. (2.7.)) beschrieben werden kann. Es ist nicht sicher fest-

stellbar, ob der exakte Wert der Bindungsenergie von der Wahl des Metalls, seiner Oberflächenorientierung oder von Oberflächenkorrugation beeinflusst wird. Bei Cu(111) und Ni(111) liefern INVPES- Messungen deutlich unterschiedliche effektive Massen für den beobachteten Bildpotentialzustand (Cu(111): 1.2 und Ni(111): 1.6 /10/). Mit dem Korrugationsmodell von Garcia et al. würden daraus unterschiedliche Bindungsenergien resultieren. Die Bindungsenergien aus Figur 2.3. sind aber mit zu großen Fehlern behaftet, um die von Garcia et al. postulierte Korrelation zur effektiven Masse sicher überprüfen zu können.

Die spektrale Breite der mit INVPES ausgemessenen Bildpotentialzustände war in allen Experimenten durch die experimentelle Auflösung gegeben. Straub und Himpsel können daraus die wahre Linienbreite von $n=1$ mit $<100\text{meV}$ abschätzen /11/.

Von der 2PPE wird eine gegenüber INVPES verbesserte Energie- und Winkelauflösung erwartet. Ihre Anwendung auf die Untersuchung der Bildladungszustände läßt Antworten erwarten auf die Fragen, die bei den INVPES- Messungen offen geblieben sind, ob nämlich

1. genauere experimentelle Daten dazu führen, daß das einfache Wasserstoffmodell durch ein angemesseneres ersetzt werden kann;
2. für $n=1$ die Bindungsenergie beeinflusst wird durch Oberflächenkorrugation, durch die Wahl des Metalls oder durch dessen Oberflächenorientierung;
3. eine neue obere Schranke für die spektrale Breite von $n=1$ angegeben werden kann;
4. ein Serienverhalten bei Bildladungszuständen beobachtet wird, wenn auch Zustände $n>1$ ausgemessen werden können.

Diese offenen Fragen zeigen, daß die Bildpotentialzustände an

Metalloberflächen ein geeignetes System darstellen, das neben den Antworten auf interessante Fragen die Möglichkeit bietet, die Leistungsfähigkeit der 2PPE mit der der inversen Photoemission direkt zu vergleichen. Insbesondere scheinen die genaueren Bindungsenergien bei Cu(111) und Ni(111) wegen der unterschiedlichen effektiven Massen von $n=1$ von besonderem Interesse für zu sein. Genauere Werte werden eine Überprüfung der Beschreibungen zulassen, die über das einfache Wasserstoffmodell hinausgehen.

III. 2PPE als Spektroskopie unbesetzter Zustände

III.1. Spektroskopie besetzter Zustände: 1PPE

Die Einphotonen- Photoemissions- Spektroskopie (1PPE) hat sich zu einer Standardmethode für die Untersuchung besetzter elektronischer Zustände in Festkörpern und an deren Oberflächen entwickelt /2/-/4/. Da grundlegende Eigenschaften dieser Einphotonen- Photoemission direkt auf die in dieser Arbeit verwendete Methode der Zweiphotonen- Photoemission übertragbar sind, sollen sie hier kurz vorgestellt werden.

In einem direkten optischen Anregungsprozeß absorbiert ein Elektron von Anfangszuständen unterhalb des Fermi-niveaus E_F die Energie $h\nu$ eines einfallenden Photons. Danach kann es zur Emission des angeregten Elektrons kommen, wenn die Anregung in einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus E_{VAC} führt, d.h. wenn für die Anregungsenergie gilt:

$$h\nu > E_{VAC} - E_F \quad (3.1.).$$

Die resultierende kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons im Vakuum liefert Information über die Energie E_i des elek-

tronischen Anfangszustandes:

$$E_i = E_{kin} - h\nu \quad (3.2.).$$

Mit winkelaufgelöster Photoemission (ARUPS = Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) läßt sich der Anfangszustand der Elektronen in der Brillouin-Zone des reziproken Raumes lokalisieren: Der Winkel θ , unter dem die Photoelektronen emittiert werden, erlaubt die Bestimmung des Anfangs-k-Vektors parallel zur Oberfläche, der beim Photoemissionsprozeß erhalten bleibt (die senkrechte Komponente von k wird beim Durchtritt durch die Oberfläche verändert); es gilt mit m als freie Elektronenmasse:

$$k_{||,i} = (2m/\hbar^2 E_{kin})^{1/2} \sin(\theta) \quad (3.3.).$$

Mit Hilfe der Photoemissionstechnik ist es möglich, besetzte elektronische Zustände in Festkörpern bis auf wenige hundertstel eV genau auszumessen (vergl. z.B. /5/, /6/). Hierfür sind sehr schmalbandige Lichtquellen ($\Delta h\nu < 10 \text{ meV}$) und Elektronenenergieanalysatoren hoher Auflösung ($\Delta E < 50 \text{ meV}$) erforderlich. Winkelauflösungen von weniger als 2° erlauben ferner das Ausmessen elektronischer Bandstrukturen in Festkörpern und an deren Oberflächen mit hoher Genauigkeit. Eine gute Übersicht über experimentelle und theoretische Grundlagen zu ARUPS findet man zum Beispiel bei Plummer /2/ oder Himpfel /3/.

Beim Photoemissions- Prozeß sind jedoch nur elektronische Anfangszustände unterhalb E_F und Endzustände oberhalb E_{vac} beteiligt. Die im Bereich zwischen E_F und E_{vac} liegenden unbesetzten Energieniveaus der Bildpotentialzustände können deshalb mit der Methode der 1PPE deshalb nicht untersucht werden. In dem Energiediagramm der Figur 3.1.a wird dies verdeutlicht.

III.2. Spektroskopie unbesetzter Zustände mit INVPES

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß 1PPE die Möglichkeit bietet, besetzte Festkörperzustände mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. An einer direkten experimentellen Methode mit ähnlichen Eigenschaften zur Spektroskopie der unbesetzten Zustände zwischen E_F und E_{vac} besteht ein ebenso grundsätzliches Interesse. Dazu ist die Methode der inversen Photoemissions-Spektroskopie (INVPES) entwickelt worden, deren experimentelle Realisierung auf Dose im Jahre 1977 zurückgeht /7/.

Die inverse Photoemission kann als Zeitumkehr des Photoemissionsprozesses verstanden werden /8/: Vom Außenraum werden Elektronen geringer kinetischer Energie ($E_{kin} < 10\text{eV}$) auf eine einkristalline Probe geschossen und können an der Oberfläche an elektronische Zustände des Kristalls oberhalb E_{vac} ankopplern. "Relaxation" dieser Elektronen in die leeren Energieniveaus zwischen E_{vac} und E_F kann unter Aussendung eines Photons der entsprechenden Energie erfolgen. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, das Spektrum dieser leeren elektronischen Zustände experimentell zu erfassen:

(A) Der Photodetektor kann nur Licht in einem apparativ vorgegebenen Energieintervall nachweisen ($9.7 \pm 0.35\text{eV}$; BIS = Bremsstrahlungs- Isochromaten- Spektroskopie) /7/. Bei Variation der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen erhält man die spektrale Verteilung der leeren Zustände oberhalb E_F . Die Energieauflösung wird durch die Unschärfe des Detektors bestimmt.

(B) Ein breitbandiger Photodetektor mit vorgeschaltetem Gitterspektrometer erlaubt die Aufnahme des emittierten Photonenpektrums /9/. Die Wahl der eingestrahlten Elektronenenergie kann bei dieser Methode so erfolgen, daß die Ankopplung der freien Elektronen an den Kristall besonders effektiv wird. Aufgrund der geringeren Transparenz des Monochromatorsystems kann die Energieauflösung auch hier nicht unter etwa 200meV

verbessert werden (um noch nachweisbare Photonenströme zu erhalten, muß mit thermisch erzeugten Elektronen gearbeitet werden, die diese Energieunschärfe mitbringen).

Bei beiden Methoden erhält man Information über die Dispersion dieser leeren Zustände durch Veränderung des Einfallswinkels θ der Elektronen (vergl. Formel (3.3.), hier: $k_{\parallel}$). Im Vergleich zu den experimentellen Möglichkeiten der 1PPE kann die inverse Photoemission zwar den Bereich der unbesetzten Zustände oberhalb E_F untersuchen (vergl. Fig. 3.1.b), sie ist aber nicht in der Lage, dies mit der gleichen Genauigkeit durchzuführen. Die Figur 2.2. zeigte ein typisches INVPES- Spektrum, mit dem der bei ca. 0.8eV unterhalb E_{vac} gelegene Bildpotential- Zustand an einer Cu(111)- Fläche in einer neueren Arbeit ausgemessen wurde /11/. Die interessante Struktur ist in diesem Spektrum nur wenig ausgeprägt. In mehreren Übersichtsartikeln wird gezeigt, welche experimentellen Ergebnisse die inverse Photoemission bislang hervorgebracht hat /10/-/12/.

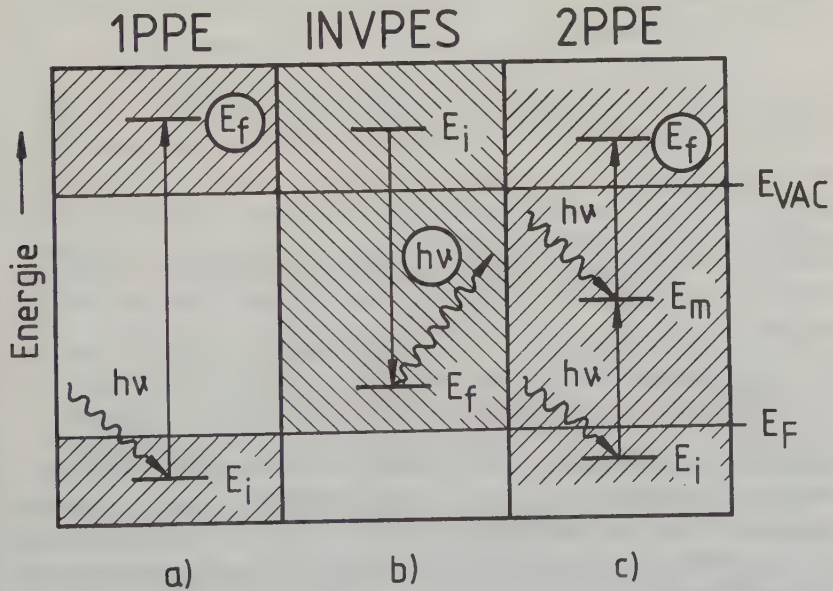
III.3. Die Zweiphotonen- Photoemission (2PPE)

III.3.1. 2PPE als Methode zur Untersuchung unbesetzter elektronischer Zustände

Mit der inversen Photoemission ist zwar eine Spektroskopie entwickelt worden, mit der die leeren elektronischen Zustände zwischen E_F und E_{vac} untersucht werden können, die experimentelle Auflösung bleibt aber um etwa eine Größenordnung hinter der der 1PPE zurück. Eine modifizierte Photoemissionstechnik, die die apparativen Fähigkeiten bezüglich Energie- und Winkelauflösung der 1PPE zu nutzen vermag, stellt die Zweiphotonen- Photoemission (2PPE) dar:

Im ersten Schritt einer **zweistufigen Anregung** werden Elek-

tronen aus Anfangszuständen unterhalb E_F in Zwischenzustände zwischen E_F und E_{VAC} direkt optisch angeregt. Der zweite Anregungsschritt führt aus diesen (eventuell relaxierten) Zwischenzuständen in Endzustände oberhalb des Vakuumniveaus. Die so in zwei Stufen angeregten Elektronen können den Kristall als Photoelektronen verlassen. Energie- und Winkelanalyse im Außenraum liefern Informationen über die Zwischenzustände zwischen Fermi- und Vakuumniveau. Die Abbildung 3.1.c) zeigt schematisch diese Zweistufenanregung.



Figur 3.1.: Die Anregungsprozesse zur Spektroskopie elektronischer Zustände im Festkörper mit a) Einphotonen- Photoemission (1PPE), b) inverser Photoemission (INVPES) und c) Zweiphotonen- Photoemission (2PPE). Die jeweils schraffierten Bereiche können untersucht werden. Die Meßgrößen sind mit einem Kreis markiert.

In einer theoretischen Abhandlung hat Fröhlich quantenmechanische Formeln für 1- und 2-Photonenanregungen gegenübergestellt, die das einfache Zweistufenbild für die Anregung rechtfertigen /14/. Außerdem hat Fröhlich gezeigt, daß die optischen Auswahlregeln für Zweiphotonen-Übergänge in diesem Zweistufenbild auf die zweifache Anwendung der Auswahlregeln für Einphotonen-Übergänge reduziert werden können. In dieser Arbeit konnte auch eine Abschätzung der Zweiphotonen-Absorptionskonstanten gegeben werden, mit dem Ergebnis, daß Zweiphotonen-Anregungen erst bei hohen Lichtintensitäten wahrscheinlich werden. Ferner konnte Fröhlich zeigen, daß bei hohen Intensitäten auch Anregungen über virtuelle Zwischenzustände möglich sind.

In der 1PPE ist die emittierte Elektronenintensität proportional zur Intensität der einfallenden Photonen:

$$1PPE: \quad I_{E_1} \sim I_{\text{phot}} \quad (3.4.).$$

In einem zweistufigen Prozeß mit derselben Lichtintensität in beiden Anregungsschritten tritt diese Proportionalität zweimal auf:

$$2PPE: \quad I_{E_1} \sim (I_{\text{phot}})^2 \quad (3.5.).$$

Insgesamt ergibt sich die für 2PPE charakteristische **quadratische Abhängigkeit von der Lichtintensität**. Zum sicheren Nachweis eines Zweiphotonensignals und zur Unterscheidung von 1- und 2PPE-Beiträgen in den EDC's sind diese Zusammenhänge von Bedeutung.

Damit einerseits eine zweistufige Anregung in Endzustände oberhalb E_{vac} möglich ist, andererseits die 2PPE aber nicht von der wesentlich effektiveren 1PPE überlagert wird, muß für die Wahl der einfachen Photonenenergie $h\nu$ gelten:

$$\phi/2 < h\nu < \phi \quad (3.6.).$$

Analog zu den Gleichungen (3.2.) und (3.3.) aus der Diskussion der 1PPE berechnet sich die Energie E_m des Zwischenzustandes gemäß

$$E_m = E_{kin} - h\nu \quad (3.7.),$$

und für seine Komponente des k -Vektors parallel zur Oberfläche gilt

$$k_{||,m} = (2m/\hbar^2 E_{kin})^{1/2} \sin(\theta) \quad (3.8.).$$

Die Energieverteilungskurven (EDC = Energy Distribution Curve) der 2PPE können in ihren Strukturen Einflüsse hoher (lokaler) Zustandsdichten der beteiligten elektronischen Anfangs-, Zwischen- und Endzustände enthalten. Eine eindeutige Zuordnung dieser Zustände ist möglich, wenn die kinetischen Energien der beobachteten Photoemissions-Strukturen in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie untersucht werden (im folgenden wird vorausgesetzt, daß beide Anregungsschritte mit derselben Photonenenergie erfolgen):

- a) Bei festen **Anfangszuständen** ist die kinetische Energie E_{kin} proportional zur doppelten Photonenenergie $h\nu$, solange ein kontinuierliches Spektrum von Zwischen- und Endzuständen zur Verfügung steht:

$$E_{kin} \sim 2 \cdot h\nu : \text{Anfangs- Zustände} \quad (3.9.).$$

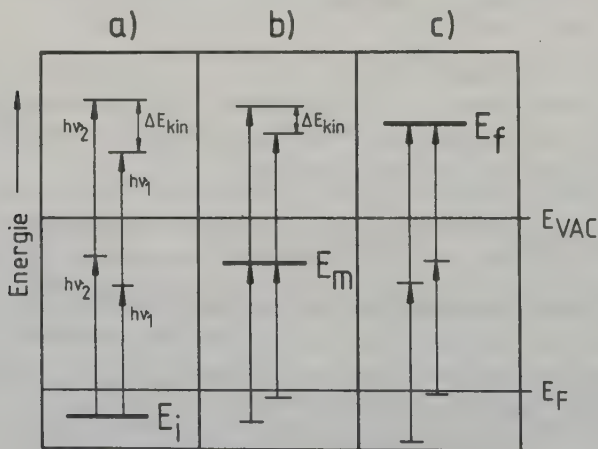
- b) Feste **Zwischenzustände** werden beobachtet, wenn sich Strukturen in der EDC mit der einfachen Photonenenergie verschieben; dieser Fall ist vergleichbar mit der Spektroskopie fester Anfangszustände in 1PPE:

$$E_{kin} \sim 1 \cdot h\nu : \text{Zwischen- Zustände} \quad (3.10.).$$

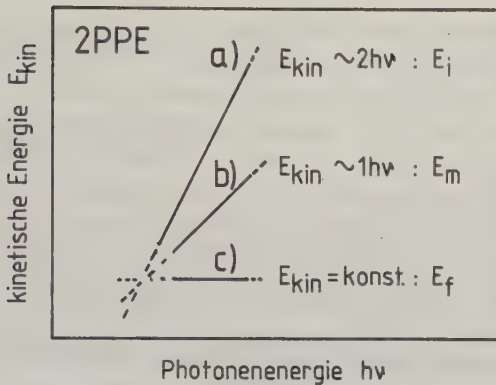
Hierbei wird die Existenz entsprechender Anfangs- und Endzustände vorausgesetzt.

- c) Zeigt eine beobachtete Struktur keine Änderung von E_{kin} bei Variation von $h\nu$, dann kann dies zwei Ursachen haben:
- (i) feste Endzustände werden beobachtet (was kontinuierliche Anfangs- und Zwischenzustände voraussetzt), oder
 - (ii) ein möglicher Zwischenzustand wird im ersten Anregungsschritt so effektiv besetzt, daß angeregte Elektronen miteinander in Wechselwirkung treten können. In einem Auger-ähnlichen Prozeß relaxiert ein Elektron in leere Zustände fester Energie und überträgt die freiwerdende Energie auf ein anderes Elektron im Zwischenzustand, das so in einen Endzustand oberhalb E_{vac} angeregt und emittiert werden kann (energy pooling).

In der Abbildung 3.2. werden die Zweiphotonen-Anregungsprozesse für feste Anfangs-, Zwischen- und Endzustände schematisch dargestellt. Die Abhängigkeit der kinetischen Energie der entsprechenden Photoelektronen von der anregenden Photonenenergie demonstriert Abbildung 3.3.



Figur 3.2.: Anregungen für 2PPE mit a) festen Anfangszuständen E_i , b) festen Zwischenzuständen E_m und c) festen Endzuständen E_f für zwei verschiedene Photonenenergien.



Figur 3.3.: Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Photonenenergie für Strukturen in Energieverteilungskurven der 2PPE (vergl. Fig. 3.2.).

III.3.2. Bisherige experimentelle Arbeiten über 2PPE

Über den ersten experimentellen Nachweis zweistufiger optischer Anregungen im Festkörper wird erst im Jahre 1961 von Kaiser und Garrett berichtet /15/. Bei Bestrahlung mit intensivem rotem Maser- Licht konnten sie blaue Fluoreszenz in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ Kristallen beobachten, deren Intensität quadratisch von der Intensität des einfallenden Lichtes abhing. Fluoreszenz- Spektroskopie ist jedoch mit größerer Nachweisempfindlichkeit möglich als Photoelektronen- Spektroskopie. Aus diesem Grunde konnten 2PPE- Experimente erst durchgeführt werden, als monochromatische Lichtquellen hoher Intensität (mit Leistungsdichten von etwa 100 kW/cm^2) zur Verfügung standen. Damit die zu untersuchenden Festkörperoberflächen durch das intensive Laserlicht nicht geschmolzen oder zerstört werden (Grenzwert bei typischen $0.5 \dots 1 \text{ J/cm}^2$ /16/), kommen für die 2PPE-Experimente nur gepulste Laser in Frage (Pulsdauern höchstens im μs - Bereich).

Die ersten systematischen Photoemissions- Untersuchungen waren reine Ausbeute- (Yield-) Messungen, da Laserlichtquellen lange Zeit nur für den sichtbaren Spektralbereich (d.h. $h\nu < 3\text{eV}$) existierten und die Energieanalyse niederenergetischer Photoelektronen ($E_{\text{kin,max}} = 2h\nu - \phi < 3\text{eV}$) ein meßtechnisch nicht einfaches Problem darstellt. Aus diesen Gründen zeigen frühere Energieverteilungskurven nur unstrukturierte Spektren (E.M. Logothetis et al. /17/, M. Wautelet /18/, H.W. Rudolph /19/ an Ni- Oberflächen, M. Bensoussan an Si /20/).

Die eindeutige Bestimmung elektronischer Zwischenzustände in Festkörpern mittels 2PPE gelang erst 1982 Williams und Mitarbeitern durch Verwendung höherer Laserphotonenenergien (höhere Harmonische von Nd:Yag Laserlicht, nicht abstimmbar) und eines Elektronenenergieanalysators mit verbesserter Auflösung ($\Delta E = 0.2\text{eV}$) /21/. Sie konnten die energetische Lage der Leitungsbandunterkante von ZnTe bestimmen. In unseren Vorexperimenten zu diesen Arbeiten haben wir mit diskreten Photonenenergien von 3.5 und 5.0eV gearbeitet (Excimer- Laser). Bei einer Energieauflösung von $\Delta E \approx 0.2\text{eV}$ konnten wir in Si die energetische Position der Leitungsbandunterkante am L- Punkt bestimmen /76/. Einen normalerweise unbesetzten Oberflächenzustand in Nähe der Leitungsbandunterkante von InP (110) und den zugehörigen Banddispersionsparameter konnten von Bokor und Mitarbeitern ausgemessen /22/ werden.

IV. Experimenteller Aufbau

IV.1. Vorüberlegungen

Die 2PPE sollte zu einer Methode entwickelt werden, die die Bindungsenergien unbesetzter elektronischer Zustände (insbesondere der Bildpotentialzustände) genauer bestimmen kann, als dies mit INVPES möglich ist. Daraus ergibt sich eine Reihe von Forderungen an den apparativen Aufbau.

Die energetische Breite von 2PPE-Strukturen, die in Energieverteilungskurven beobachtet werden sollen, wird im wesentlichen bestimmt durch:

$$\Delta E = \Delta h\nu \oplus \Delta E_i \oplus \Delta E_p \quad (4.1.)$$

Die Gesamtbreite ΔE ergibt sich dabei aus der Faltung $\oplus$ der Einzelbeiträge, die - wenn möglich - zu minimieren sind:

$\Delta h\nu$: Eine schmalbandige Lichtquelle ist erforderlich. Im Bereich $2\text{eV} < h\nu < 5\text{eV}$ sollte die Lichtquelle kontinuierlich abstimmbar sein, damit unbesetzte elektronische Zustände bis zum Vakuumniveau untersucht und 2PPE-Strukturen mit ihrer $h\nu$ -Abhängigkeit zugeordnet werden können. Sie muß hohe Intensitäten liefern, um Zweiphotonen-Anregungen zu ermöglichen, und im Pulsbetrieb arbeiten, um dabei ein Aufheizen der Proben zu vermeiden. Aus diesen Forderungen heraus kommen nur gepulste Lasersysteme /29/ in Frage. Soll zusätzlich 1PPE in derselben Apparatur durchgeführt werden, so ist hierfür eine separate Lichtquelle erforderlich, da Lasersysteme mit mehr als $\approx 6\text{eV}$ Photonenenergie einen evakuierten Strahlengang erfordern (Absorption durch Luft) und gepulster Betrieb in 1PPE nicht erforderlich ist.

ΔE_i : Unbesetzte elektronische Zustände von Festkörpern und deren Oberflächen können nur dann mit ihren natürlichen

Linienbreiten ΔE_i in 2PPE beobachtet werden, wenn die Oberflächen in einem sauberen und wohldefinierten Zustand sind. Damit sind UHV (Ultrahochvakuum), Oberflächenreinigung (Ionenätzen, Heizen), -Analysemethoden (Auger- Spektroskopie, LEED: Low Energy Electron Diffraction) und zusätzlich 1PPE zur Untersuchung besetzter elektronischer Zustände und zur genauen Bestimmung der Austrittsarbeit unbedingte Voraussetzungen.

ΔE_A : Die Energieanalyse der emittierten Photoelektronen erfordert ein hochauflösendes Analysatorsystem im UHV, das auch bei kleinen Elektronenenergien ($E_{kin} < 5\text{eV}$) gute Transmissionseigenschaften zeigt (gute elektromagnetische Abschirmung erforderlich). Die in 1PPE- Apparaturen erreichten $\Delta E_A \approx 40\text{meV}$ /6/ wurden angestrebt. Zur genauen Bestimmung der probenspezifischen Austrittsarbeit muß die niederenergetische Abrißkante des 1PPE- Spektrums hinreichend gut festgelegt werden können. Winkelaufgelöste Spektroskopie sollte möglich sein, um in 2PPE Dispersionen von Zwischenzuständen ausmessen zu können.

Wie die genannten Forderungen an eine geeignete 2PPE- Apparatur in Zusammenarbeit mit K. Giesen /23/ in unserem Experiment erfüllt wurden, soll im folgenden gezeigt werden.

IV.2. Die Lichtquelle für 2PPE

Ursprünglich stand ein **Excimer- Laser** der Firma Lambda- Physik zur Verfügung (Typ EMG 102, später auf 'E'- Version nachgerüstet). Bei 100Hz Repetitionsrate und 10ns Pulsdauer lieferte dieser Laser Pulsenergien von etwa 0.1 ... 0.2J. Durch entsprechende Wahl der Füllgase konnten diskrete Photonenenergien von 3.53eV (XeF), 4.03eV (XeCl), 5.00eV (KrF) und 6.42eV (ArF) genutzt werden.

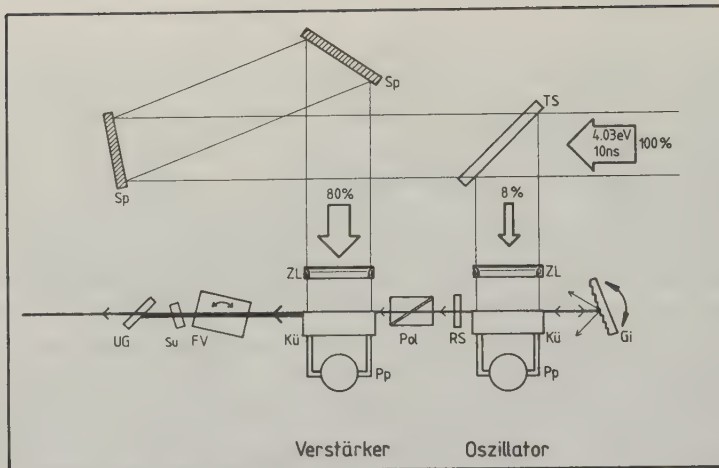
In Vorexperimenten zu diesen Arbeiten /24/, /25/, /76/ hat sich gezeigt, daß eine kontinuierlich durchstimbare Licht-

quelle erforderlich ist, um in 2PPE beteiligte Zwischenzustände sicher zuordnen zu können. Deshalb wurde zunächst ein **einfacher Farbstofflaser** (vergl. /19/) aufgebaut, der vom Excimer- Laser bei $h\nu=4.03\text{eV}$ gepumpt wurde. Bei dieser Photonenenergie findet eine besonders effektive Anregung der Farbstoffmoleküle statt, ohne daß diese durch zu hohe Photonenenergien zerstört werden oder daß der Emissionsbereich der kommerziell verfügbaren Farbstoffe (bis ca. 3.9eV) nur unvollständig ausgenutzt würde /27/. Unter Ausnutzung der vollen Pumpintensität des Excimer- Lasers lieferte diese einstufige Version nur unbefriedigende Strahlqualitäten (zu große Energieunschärfe von $\Delta h\nu > 50\text{meV}$, bedingt durch sehr große Strahldivergenzen; ferner hohe Intensitätsschwankungen $> 40\%$).

In einer **zweistufigen Version des Farbstofflasers** konnten diese Nachteile vermieden werden, indem eine Oszillatorstufe mit verringerter Intensität gepumpt wurde; in einer Verstärkerstufe wurde dieser Oszillatorstrahl auf die ca. 10- fache Intensität nachverstärkt. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4.1. schematisch dargestellt.

Als Pumplaser diente wieder der Excimer- Laser mit 4.03eV Photonenenergie. Der Pumpstrahl fiel unter 45° Einfallswinkel auf eine Quarzscheibe (Suprasil, Transmission $> 90\%$ bei $h\nu=4.03\text{eV}$), die etwa 8% der auftreffenden Intensität in die **Oszillatorstufe** reflektierte. Dieser Anteil war ausreichend, nach der Fokussierung durch eine Zylinderlinse hinter der Quarzwand der Farbstoffküvette eine Besetzungsinversion der Farbstoffmoleküle aufzubauen. In dieser Inversionszone kam es zu stimulierter Lichtemission, die längs des Inversionskanals den zu beiden Seiten aus der Küvette austretenden Superstrahl auslöste.

Ein Strichgitter (1200/mm, ge'blazed' bei 500nm) diente als Wellenlängen- selektives Element in der Oszillatorstufe (Beugung in 1. Ordnung). Die Änderung der Wellenlänge erfolgte durch Drehung des Gitters (Präzisions- Sinustrieb). Als



Figur 4.1.: Schematischer Aufbau des zweistufigen Farbstofflasers mit TS = Teilspiegel, Sp = Spiegel, ZL = Zylinderlinse, Kü = Küvette mit Laserfarbstoff, Pp = Umwälzpumpe, Gi = Gitter, RS = Auskoppelspiegel, Pol = Polarisator, FV = Frequenzverdoppler, Su = Suprasilplatte, UG = Bandfilter.

Auskoppelspiegel haben wir eine Suprasilscheibe verwendet, die etwa 5% des Farbstofflaserlichts in die Oszillatorküvette zurückspiegelte. Während der Dauer des Pumppulses waren mehrere (gleichzeitige und damit nicht auflösbare) Durchläufe im Oszillator möglich, was durch die mehrfache Beugung am Gitter zu einer erhöhten Schmalbandigkeit der emittierten Strahlung führte. (Bei kürzeren Pumppulsen in vergleichbaren Oszillatorsystemen, die nur ein oder zwei Resonatordurchläufe andauern, sind deshalb vor dem Gitter Strahlaufweitungs-optiken, mehrfache Beugung am Gitter /19/ oder Etalonbetrieb notwendig, die aber zu problematischer Strahljustierung führen können und in unserer Apparatur nicht erforderlich waren.)

Die Hauptintensität der Excimer- Laserstrahlung wurde dazu verwendet, nach Fokussierung durch eine weitere Zylinderlinse

die **Verstärkerstufe** zu pumpen, die mit demselben Farbstoff (veränderter Konzentration) gefüllt war. Dies erfolgte aber erst, nachdem der Pumpstrahl eine justierbare Zeitverzögerungsstrecke durchlaufen hatte, die so dimensioniert wurde, daß ihre Länge etwa der Resonatorlänge im Oszillatorkreis entsprach. Dadurch wurde sichergestellt, daß nicht schon die Superstrahlung sondern nur das in seiner Wellenlänge abgestimmte Laserlicht verstärkt wurde. Experimentell hat sich gezeigt, daß bei einer Verzögerungszeit von etwa 2ns der Anteil des Superstrahlungsuntergrundes in der Gesamtintensität unterhalb 1% (im Emissionsmax. der Farbstoffe) gehalten werden konnte und damit für Zweiphotonenanregungen vernachlässigbar war. Um dabei maximale Ausgangsleistung und schmalbandigen Betrieb zu erreichen, war exakte Justierung des Oszillatorstrahls in die Verstärkerstufe erforderlich. Mit kommerziellen Farbstoffen waren Photonenenergien im Bereich 1.9eV bis 3.8eV verfügbar. Bei allen Farbstoffen haben sich die vom Hersteller (Fa. Lambda Physik) empfohlenen Konzentrationen der Lösungsmittelansätze bewährt, wobei in der Verstärkerstufe jeweils 1/3 der Oszillatorkonzentrationen verwendet wurden.

Die aktuell eingestellte Wellenlänge wurde mit einem **Gittermonochromator** ($\Delta\lambda < 1\text{nm}$) festgestellt. Damit haben wir bei den verwendeten Wellenlängen eine Reproduzierbarkeit von $< 10\text{meV}$ bei 3.8eV bzw. $< 5\text{meV}$ bei 2.4eV erreicht. Mit einem **Etalon** haben wir die Bandbreite des Lasers im gesamten Wellenlängenbereich zu

$$\Delta h\nu < 1\text{meV}$$

(4.2.)

ermittelt.

Die Pulsenergien haben wir mit einem **pyroelektrischen Detektor** (Typ ED 200, Firma GenTec) bestimmt. Seine Empfindlichkeit war im Bereich der verwendeten Wellenlängen konstant. Es wurden Pulsenergien über 10mJ erreicht, was einem Wirkungsgrad des Farbstofflasers von etwa 10% entspricht und mit kom-

merziellen Systemen vergleichbar ist. Die Intensität der emittierten Strahlung schwankte von Puls zu Puls um weniger als 3%, solange die Wiederholfrequenz unterhalb 30Hz blieb; bei höheren Frequenzen traten größere Abweichungen auf (bedingt durch zunehmende Intensitätsschwankungen des Excimer-Lasers).

Die maximale Photonenenergie von 3.8eV des zweistufigen Farbstofflasers reichen nicht aus, um in unbesetzte elektronische Zustände von Festkörpern bis zum Vakuumniveau ($\phi > 4\text{eV}$) anregen zu können. Aus diesem Grunde wurde das vom Farbstofflaser emittierte Licht in **optisch nichtlinearen Kristallen** /28/ frequenzverdoppelt.

Für $h\nu < 4.76\text{eV}$ konnten KDP- (Kaliumdihydrogenphosphat-) Kristalle mit hohem Wirkungsgrad verwendet werden. Oberhalb 4.76eV war mit KPB (Kaliumpentaborat) zu arbeiten. In diesem Kristall war die Frequenzverdopplung um mehr als eine Größenordnung weniger effektiv, und die Ausgangsleistung war für unsere 2PPE- Experimente nicht ausreichend. Die Orientierung der Kristalle war so zu wählen, daß der Winkel zwischen der Einfallrichtung des Farbstofflaserlichts und der optischen Achse des Kristalls dem Phasenanpassungswinkel für die eingestrahlte Frequenz entspricht. Bei jeder Variation der Photonenenergie des Farbstofflasers mußte der jeweilige Verdopplerkristall entsprechend nachjustiert werden. Die dadurch entstehende winkelabhängige Versetzung des frequenzverdoppelten Lichtes wurde durch gegensinnige Drehung einer Suprasil- Platte kompensiert. Der transmittierte Anteil des unverdoppelten Lichtes konnte durch UG-5 Farbglasfilter wirkungsvoll unterdrückt werden (verbleibender Anteil $< 10^{-4}$).

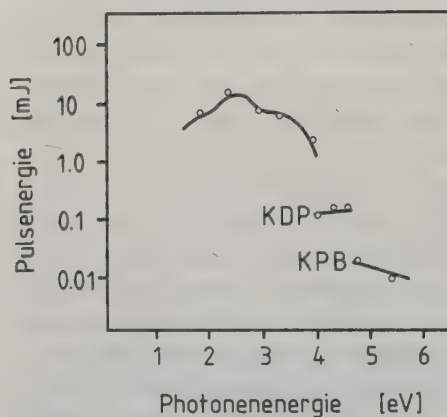
Da die Frequenzverdopplung nur in einer Polarisationsrichtung möglich ist, war es sinnvoll, nur diesen Lichtanteil in der Verstärkerstufe zu verstärken. Dazu wurde ein Glan- Foucault- **Polarisator** zwischen Oszillator- und Verstärkerstufe montiert, der in seiner Polarisationsrichtung drehbar verstellt

werden konnte. Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes wurde dadurch um den Faktor zwei erhöht. (Weitere 10% Intensitätsgewinn konnten erreicht werden, wenn der Polarisator im Resonator montiert wurde, was jedoch Nachjustierung des Resonators bei Veränderung der Wellenlänge erforderte.) Durch gleichzeitiges Verdrehen von Polarisator und Frequenzverdoppler konnte zwischen reiner s- und reiner p- Polarisation bei Beleuchtung der Proben gewählt werden (Polarisationsgrad hinter dem Verdoppler: >99.9%), womit in 2PPE- Messungen Auswahlregelleffekte untersucht werden konnten. Wurde der Verdopplerkristall nicht verändert und nur der Polarisator verdreht, konnte die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes zwischen 0 und 100% kontinuierlich verändert werden. Diese Möglichkeit war für den Nachweis eines Zweiphotonen-Effektes wichtig, bei dem die Intensität der emittierten Elektronen quadratisch von der Intensität des einfallenden Lichtes abhängt.

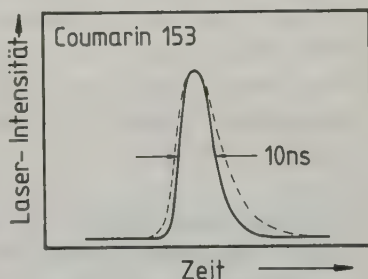
Zur Bestimmung der Pulsenergien im frequenzverdoppelten Licht diente eine **Photodiode** /24/. Vor der Photodiode wurde auf einem Suprasil- Substrat ein Natriumsalilatschirm aufgebracht, dessen Fluoreszenzlichtintensität bei Bestrahlung mit $h\nu > 2\text{eV}$ gemessen wurde. Diese Anordnung garantierte eine konstante Empfindlichkeit des Detektors im Bereich der von uns verwendeten Photonenenergien /30/. Im Intervall $3.5\text{eV} < h\nu < 4.8\text{eV}$, das für spätere Resonanzmessungen interessant war, lag die Konstanz nach /30/ bei $\pm 3\%$. Absolut konnte die Pulsenergie auf $\approx 20\%$ genau bestimmt werden. Die Hauptunsicherheit lag hier in der Kalibrierung der Anordnung (mit dem pyroelektrischen Detektor im Farbstofflaserlicht). Bei Änderung der Photonenenergie oder der Pulsenergie durch Abschwächung konnten die relativen Intensitäten auf 5% genau angegeben werden. Im nutzbaren Spektralbereich des Farbstofflasers standen **Pulsenergien** zur Verfügung, wie sie in der Abbildung 4.2. über der Photonenenergie dargestellt sind (Die Interpolation zwischen den Meßpunkten wird von der Firma Lambda- Physik für ein ähnlich aufgebautes Farbstofflasersystem angegeben und konnte nach Anpassung der Pulsenergieskala im wesentlichen

bestätigt werden).

Die **Pulsdauer** im Farbstofflaserstrahl wurde mit der Photodiode ohne Salizilat-Schirm bestimmt. Der Detektor hatte eine hinreichend gute Zeitauflösung ($<1\text{ns}$, siehe /24/). Das zeitliche Verhalten ist für den frequenzverdoppelten und unverdoppelten Strahl in der Abbildung 4.3. für 4.4eV bzw. 2.2eV (Coumarin 153) dargestellt. Die Verkürzung der Pulsdauer von ≈ 15 auf $\approx 10\text{ns}$ durch den nichtlinearen optischen Kristall wird im frequenzverdoppelten Puls deutlich. Bei Abschwächung der Intensität trat keine Änderung der Kurvenformen auf.



Figur 4.2.: Pulsenergie des zweistufigen Farbstofflasers als Funktion der Photonenenergie.



Figur 4.3.: Intensität des Farbstofflasers als Funktion der Zeit im bei $h\nu =$

- - - : 2.2eV (unverdoppelt)
 — : 4.4eV (verdoppelt).

Die **Strahldivergenz** von verdoppeltem und unverdoppeltem Licht war besser als 0.1° , was für die Erzeugung definierter Ausleuchtungsbedingungen auf der Probenoberfläche ausreichte.

Die für Farbstofflaser und Frequenzverdopplung charakteristi-

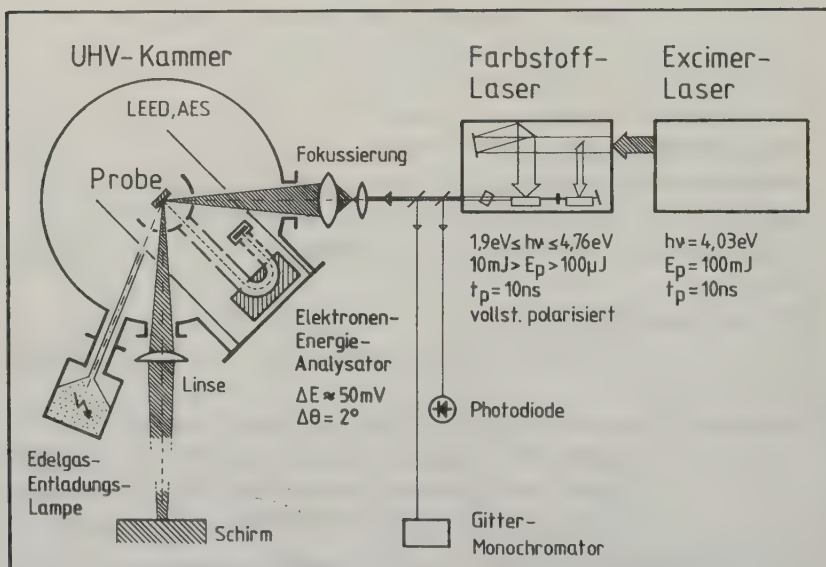
schen Daten sind in der Tabelle 4.1. zusammengefaßt.

	unverdoppelt	verdoppelt
Phot. Energie [eV]	1.8 - 3.8	3.6 - 4.76 (- 5.7)
Energieunsch.[meV]	<1	<1
Pulsenergie [mJ]	>10	0.1 (0.005)
Rep. Rate [Hz]	30 (100)	30 (100)
Int. Schwank. [%]	<3 (>3 bei >30Hz)	5 (>5 bei >30Hz)
Pulsdauer [ns]	15	10
Strahldivergenz[°]	<0.1	<0.1

Tab.4.1.: Leistungsdaten des zweistufigen Farbstofflasers
(gepumpt mit Excimer- Laser EMG 102E bei 4.03eV)
mit und ohne Frequenzverdopplung (die in Klammern
angegebenen Werte waren für 2PPE nicht nutzbar).

Der weitere Strahlengang ist in der Abbildung 4.4. dargestellt. Das Farbstofflaserlicht wurde in einem **teleskopischen System** (Suprasil- Linsen: hohe Transmission, keine opt. Aktivität) definiert aufgeweitet oder gebündelt. Damit waren variable Fleckgrößen ($\varnothing$: 0.1 ... 10mm) auf der Probe einstellbar. Mit einer Blende in dieser teleskopischen Anordnung konnte der homogene Teil des Laserlichts von Randstrahlen und Streulichresten separiert werden. Das Laserlicht fiel durch ein Suprasilfenster in der UHV- Apparatur unter 45° Einfallswinkel auf die **Probenoberfläche**. Der nicht absorbierte Teil dieses Lichtes verließ die UHV- Apparatur durch ein weiteres Fenster. Mithilfe einer Linse konnte der auf der Probenoberfläche beleuchtete Fleck auf einem **Schirm** abgebildet und markiert werden. Dadurch war es möglich, die Position und Größe des Lichtfleckes reproduzierbar einzustellen und bei Veränderung der Photonenenergien die durch Verdehen des Ver-

dopplerkristalls entstandene Strahlversetzung exakt zu kompensieren (s.o.).



Figur 4.4.: Strahlengang und schematischer Aufbau des 2PPE-Experiments.

IV.3. Die UHV- Apparatur und die Probenpräparation

Die UHV- (Ultrahochvakuum-) Apparatur enthielt die Proben und den Elektronenenergieanalysator. UHV- Bedingungen (Druck $\approx 10^{-10}$ Torr) waren erforderlich, um saubere und definierte Probenoberflächen herzustellen und diesen Zustand für die Dauer der Photoemissionsexperimente zu garantieren (Monolagenzeit für Adsorption aus dem Restgas > 1 h).

Zur Erzeugung des Vakuums haben wir eine Turbomolekularpumpe (mit Vorpumpe), eine Ionengetterpumpe und eine Titansublima-

tionspumpe verwendet. Nach dem Ausheizen der Apparatur konnte ein Enddruck von 5×10^{-11} Torr erreicht werden, nach der Probenreinigung betrug der Basisdruck 2×10^{-10} Torr. Die Restgasanalyse erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer und zeigte die für UHV typische Zusammensetzung bei verringertem H- Anteil (verursacht durch die Titansublimationspumpe). Der Rezipient selbst war in eine Präparationsebene und eine darunterliegende Meßebene für Photoemission aufgeteilt, zwischen denen die Proben mithilfe eines Präzisionsmanipulators transferiert werden konnten. Der Manipulator erlaubte außerdem Justierungen der Probe in die drei Raumrichtungen, Rotation um eine Achse in der Oberfläche (für Dispersionsmessungen in Photoemission) und geringfügige Drehung der Oberfläche um eine zweite Achse, die ebenfalls in der Oberfläche aber senkrecht zur Rotationsachse lag (zur Feinjustierung der Oberflächennormalen vor den Meß- und Präparationskomponenten; wichtig, um in Photoemission die Normalenrichtung genau bestimmen zu können). Über ihre Halterung konnten die Proben von außen auf ein variables Potential bezüglich ihrer Umgebung gelegt werden.

Die Reinigung der Probenoberflächen erfolgte im UHV durch Sputter- Heiz- Zyklen in der **Präparationsebene**. Zum Sputtern wurde hochreines Ar in die Apparatur eingelassen; mit einer Ionenkanone wurde das Ar ionisiert und gezielt auf die Probenoberfläche geschossen. Neben dem Reinigungseffekt wird hierbei die kristalline Ordnung an der Oberfläche zerstört. Um diese Ordnung wieder herzustellen, mußten die Proben getempert werden. Dazu wurde von H. J. Rieß im Rahmen seiner Diplomarbeit eine indirekte Probenheizung aufgebaut [31], die maximale Heiztemperaturen über 1000°C erlaubte. In einem LEED- (Low Energy Electron Diffraction-) System haben wir die kristalline Ordnung an den Oberflächen überprüft. Mit diesem System wurde in Gegenfeldanordnung AES (Auger- Elektronen- Spektroskopie) durchgeführt, um die nach der Präparation erzielte Reinheit der Probenoberflächen zu untersuchen (Nachweisempfindlichkeit bei ca. 2% einer Monolage). Eine allgemeine Diskussion der Techniken zur Oberflächenanalyse erfolgt

zum Beispiel in /32/.

Die Proben von Cu und Ni wurden als $7 \times 7 \text{ mm}^2$ große Scheibchen aus Einkristallen geschnitten, mittels Laue- Aufnahme auf besser als 0.5° orientiert, geschliffen und mechanisch sowie elektrochemisch poliert /31/. Gereinigt haben wir die Proben durch wiederholte "Sputter- Heiz- Zyklen" mit Ar- Ionenbeschuß (kinet. Energie 1 keV) und Tempern der Kristalle (Cu: bis etwa 500°C , Ni: bis 800°C) zum nachherigen Ausheilen der Kristallstruktur. Die gereinigten Oberflächen zeigten in LEED scharfe 1×1 - Strukturen der geordneten Oberflächengitter. Oberflächenverunreinigungen blieben unterhalb der Nachweisgrenze.

Während bei den gereinigten Cu- Proben auch nach 24h im UHV bei 2×10^{-10} Torr noch keine Veränderung der Oberfläche festgestellt werden konnte, zeigten die Ni- Kristalle bereits 10min nach dem Abkühlen Oberflächenverunreinigungen durch Adsorption von CO. Bei CO- Bedeckung erhöht sich an der Ni- Oberfläche die Austrittsarbeit linear ($\Delta\phi(\text{eV}) = 0.50\theta$ bis zu einer Bedeckung $\theta = 0.57$ Monolagen, /48/). Weil mithilfe der 1PPE die experimentelle Bestimmung der Austrittsarbeit in unserer Apparatur auf $< 20 \text{ meV}$ genau möglich war (s.u.), konnte durch ihre Messung die CO- Adsorption auf der Oberfläche während der Experimente einfacher kontrolliert werden als durch Auger- Spektroskopie allein (AES erforderte bei derselben Genauigkeit etwa 10fache Meßzeit). Durch Kombination beider Techniken war es möglich, von der reinen Oberfläche ausgehend ein Rezept anzugeben, mit dem nach jeweils 5min Meßzeit durch 2min Hochheizen auf 200°C das CO wieder desorbierte. So wurde eine längere Standzeit der Ni- Oberfläche für Photoemissionsexperimente erreicht. Diese Nachreinigung durfte etwa zehnmal erfolgen, bevor nachweisbare Schwefelsegregation aus dem Volumen einsetzte und neue "Sputter- Heiz- Zyklen" erforderlich wurden.

In der Meßebene haben wir die 1PPE- und 2PPE- Experimente durchgeführt. Für 1PPE wurde die Probenoberfläche unter 45°

Lichteinfallswinkel mit einer differentiell gepumpten Edelgasentladungslampe (Firma Leybold-Heraeus) beleuchtet, die oberhalb der Meßebene montiert war (Fleckgröße auf der Probenoberfläche $\varnothing \approx 1 \text{ mm}$). Bei Betrieb mit Ar lieferte diese Lampe Photonenenergien von 11.83 und 11.62 eV bei einer spektralen Linienbreite von $< 1 \text{ meV}$. Für 1PPE von elektronischen Zuständen an Oberflächen sind diese Linien gut geeignet, da sie relativ hohe Ausbeuten für Oberflächen-Photoemission liefern (z.B. bei Cu(111) und Ni(111):/33/) und ihre Beiträge in den Spektren bei scharfen Emissionsstrukturen noch deutlich trennbar sind. In der Meßebene befand sich der Elektronenenergieanalysator (s.u.) unterhalb der Entladungslampe. Mit 1PPE haben wir die oberflächencharakteristische Austrittsarbeit der Proben bestimmt. Außerdem konnten wir damit die energetische Lage und Dispersion der elektronischen Anfangszustände für 2PPE ausmessen.

Für 2PPE war die Probenstellung vor dem Analysator identisch mit der für 1PPE. In der Meßebene waren bei 45° links und rechts der elektronenoptischen Achse Suprasilfenster für den Ein- und Austritt des Laserlichts in die UHV-Apparatur angebracht. Bei Photoemission in Normalenrichtung konnte so die Laserbestrahlung der Probenoberfläche kontrolliert werden.

Durch die kontrollierte Probenpräparation war es möglich, die Linienbreiten von elektronischen Anfangszuständen für 1PPE und 2PPE zu minimieren. Bei Ag(111) z.B. konnte die Breite des unterhalb E_F gelegenen Oberflächenzustandes zu

$$\Delta E_i < 50 \text{ meV}$$

$$(4.3.)$$

von H.J.Rieß bestimmt werden /31/. Präparationsbedingte Verbreiterungen waren auch bei unseren Oberflächen nicht nachweisbar. Die untere Grenze für die Nachweisbarkeit wurde wegen der Schmalbandigkeit der Lichtquellen im wesentlichen durch die gute Auflösung des Energieanalysators bestimmt.

IV.4. Der Elektronenenergieanalysator und die Signalverarbeitung

Der Elektronenenergieanalysator wurde als **CHA** (Concentrical Hemispherical Analyzer, in zwei Dimensionen fokussierend) bei der Firma Comstock gekauft und von K. Giesen im Rahmen seiner Dissertation /23/ so umgerüstet und ins UHV- System eingebaut, daß er für 1PPE und 2PPE mit hoher Energie- und Winkelauflösung betrieben werden konnte. In dieser Arbeit sollen nur die zum Verständnis der Experimente notwendigen Beschreibungen des Systems und seine Leistungsdaten zusammengestellt werden. Der schematische Aufbau geht aus der Abbildung 4.4. hervor.

Die Energieauflösung ΔE_A dieses Analysators ist von der Passenergie E_P der Elektronen im Analysator abhängig:

$$\Delta E_A = E_P \cdot \text{const.} \quad (4.4.).$$

Die Konstante $\text{const.} = 0.0137$ wird durch die geometrischen Abmessungen des Analysators bestimmt. Es ist aber sinnvoll, die Energieauflösung beim Durchstimmen der kinetischen Energie im Photoemissionsspektrum konstant zu halten. Deshalb war eine entsprechende Vorretardierung bzw. Nachbeschleunigung der Elektronen erforderlich, wobei deren Winkelverteilung für Dispersionsmessungen nicht gestört werden durfte. Die dafür erforderliche radiale Feldverteilung vor der Probenoberfläche wurde dadurch erreicht, daß die Probe für Photoemissionsexperimente in die Mitte einer **Halbkugel** justiert wurde, deren Durchmesser groß war im Vergleich zur Ausdehnung der Probenoberfläche. Bei konstantem Potential (typ. +5V) der Halbkugel wurde das Energieverteilungsspektrum durch Veränderung des Probenpotentials aufgenommen. Um in dieser Anordnung eine gute Energie- und Winkelauflösung bei hoher Transmission des Analysatorsystems zu erreichen, war eine elektronenoptische Abbildung des beleuchteten Probenflecks auf den Eintrittsspalt des Analysators erforderlich. Das entsprechende **Eintrittslinsensystem** wurde von K. Giesen berechnet und

aufgebaut.

Hinter dem Austrittsspalt des Analysators wurden die durchgelassenen Elektronen mit einer doppelten Mikrokanalplatte verstärkt. Die resultierende Verstärkung war groß genug, um in 1PPE digitalen Zählbetrieb zu ermöglichen. Es mußte darauf geachtet werden, daß bei hohen Zählraten während der Totzeit nach der Verstärkung eines einzelnen Kanals keine weiteren Elektronen in diesen Kanal treffen. Deshalb wurde der transmittierte Elektronenstrahl mit einem **Austrittslinsensystem** aufgeweitet. Es diente außerdem dazu, an den Ein- und Austrittsblenden gestreute Elektronen für den Nachweis zu unterdrücken. Größere Bedeutung hatte diese Aufweitungsoptik in 2PPE; während der Zeitdauer von etwa 10ns mußten bis zu 10^2 Photoelektronen als analoges Signal gemessen werden, was nur durch Verteilung der Photoelektronen auf die **Mikrokanalplatte** möglich war. Das von der Anodenplatte (hinter der Mikrokanalplatte angeordnet) abgeleitete Meßsignal wurde hochfrequent ausgekoppelt /31/ und digital bzw. analog weiterverarbeitet.

Der Elektronenenergieanalysator wurde zusammen mit den Elektronenoptiken und den Mikrokanalplatten in ein **doppelwandiges μ -Metallabschirmgehäuse** eingebaut, das den Probenraum für die Photoemissionsexperimente umfaßte. Der Einfluß von elektrischen und magnetischen Störfeldern auf die **Energie- und Winkelverteilung** der emittierten Photoelektronen blieb deshalb bis zu $E_p < 1\text{eV}$ vernachlässigbar klein.

Die Innenseiten der aus Cu gearbeiteten Analysator- und Elektronenlinsenteile wurden mit Graphit bedeckt, um den Einfluß lokaler elektrischer Störfelder zu minimieren. Dadurch wurde eine gleichmäßige und konstante Austrittsarbeit dieser Bauteile erreicht. Die **Transmission** des Systems war deshalb bis $E_p < 1\text{eV}$ linear von der Paßenergie abhängig.

Insgesamt war eine sehr genaue Bestimmung des **Energienullpunktes** ($\Delta E_0 < 20\text{meV}$) in unseren Spektren möglich, wodurch die absoluten kinetischen Energien von Photoemissionsstruk-

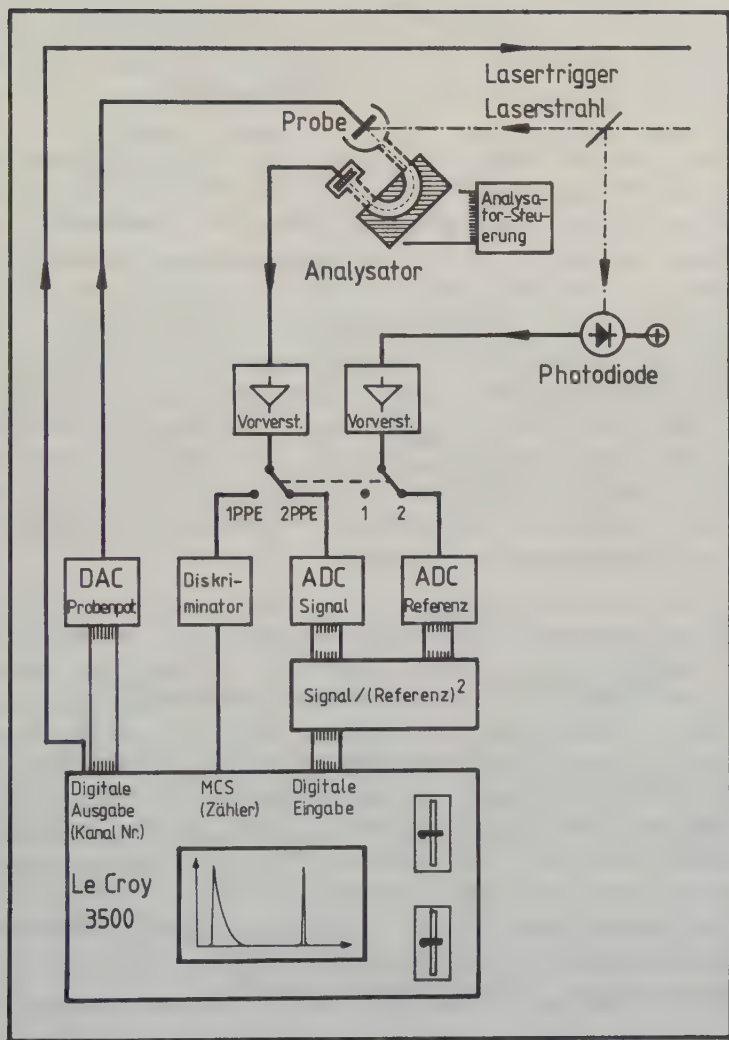
turen und die Austrittsarbeiten der verwendeten Probenoberflächen auf 20meV genau bestimmt werden konnten. Die mit diesem Analysator insgesamt erzielten Leistungsdaten sind von K. Giesen ermittelt worden. Die Tabelle faßt die wesentlichen Ergebnisse zusammen.

min. Paßenergie	E_p	[eV]	< 1
min. Energieauflösung	ΔE_A	[meV]	<50
Fehler im Energienullpunkt	ΔE_0	[meV]	<20
Winkelauflösung	$\Delta \theta$	[°]	<+2
max Dispersion bis	θ_{max}	[°]	+17

Tab. 4.2.: Die Leistungsdaten des Energieanalysators.

In 1PPE erfolgte die weitere Signalverarbeitung nach zusätzlicher elektronischer Vorverstärkung im Zählbetrieb (siehe Abb.4.5.). Dies war möglich, weil die Signaldauer für ein einzelnes nachgewiesenes Photoelektron klein war gegen den mittleren zeitlichen Abstand, mit dem Einzelereignisse auf die Anodenplatte auftrafen. Die Spektren wurden mit einem Vielkanalanalysator (3500, Fa. Le Croy; im MCS- Betrieb = Multy Channel Scaling) aufgenommen. Dazu wurden in einem Kanal die bei einer vorgegebenen kinetischen Energie nachgewiesenen Elektronen gezählt. Nach einer vorprogrammierten Integrationszeit (für alle Kanäle konstant) wurde automatisch auf den nächsten Kanal weitergeschaltet und damit gleichzeitig das Potential an der Probe um eine (jeweils konstante) Stufe erhöht, wodurch eine höhere kinetische Energie für den Elektronennachweis eingestellt wurde.

In 2PPE war das Photoemissionssignal analog zu verarbeiten (Abb.4.5.). Innerhalb der Einzelsignaldauer der Mikrokanalplatte mußte die relative Anzahl der nach einem Laserschuß



Figur 4.5.: Schematischer Aufbau für die Signalverarbeitung in 2PPE und 1PPE.

auftreffenden Photoelektronen erfaßt werden. Deshalb haben wir die auf die Anodenplatte auftreffende Ladung nach linearer Verstärkung in eine analoge Spannung umgewandelt ('Gated Integrator'). Diese Spannung wurde digitalisiert.

Wegen der quadratischen Abhängigkeit des 2PPE-Signals von der Intensität des Laserlichts ist es erforderlich, bei jedem Laserschuß auf die aktuelle Laserintensität **quadratisch zu normieren**. Dazu haben wir mit der Photodiode die relative Intensität in jedem Puls bestimmt und als Meßwert mit einem zweiten ADC (Analog Digital Converter) digitalisiert. Die quadratische Normierung erfolgte ebenfalls digital. Der Vielkanalanalysator hat dieses Ergebnis in die aktuelle Kanalnummer eingelesen. Bei jeder internen Kanalfortschaltung wurde das Probenpotential wie in 1PPE für die nächste kinetische Energie erhöht und der Laser gezündet. Die so gewonnenen Energieverteilungskurven konnten bei Bedarf numerisch weiterverarbeitet werden.

IV.5. Charakterisierung der Oberflächen mit 1PPE

Für die Bestimmung von Bindungsenergien der Bildpotentialzustände mittels 2PPE stellt die **Austrittsarbeit ϕ** eine wichtige Größe dar, weil diese Zustände an die Lage des Vakuumniveaus gekoppelt sind. Die Homogenität der Austrittsarbeit beeinflußt damit auch die scheinbare Breite der Zustände. Um ϕ zu bestimmen, haben wir in 1PPE bei bekannter Photonenenergie den Nullpunkt auf der Energieskala und die **maximale kinetische Energie** in den Spektren ermittelt:

$$\phi = h\nu - E_{kin,max} \quad (4.5.).$$

An den $\langle 111 \rangle$ Oberflächen von Cu und Ni existieren besetzte **Oberflächenzustände** nahe unterhalb des Fermi-niveaus. Sie stellen energetisch scharfe Anfangszustände für die Zweiphotonenanregungen dar. Da sie direkt an der Oberfläche

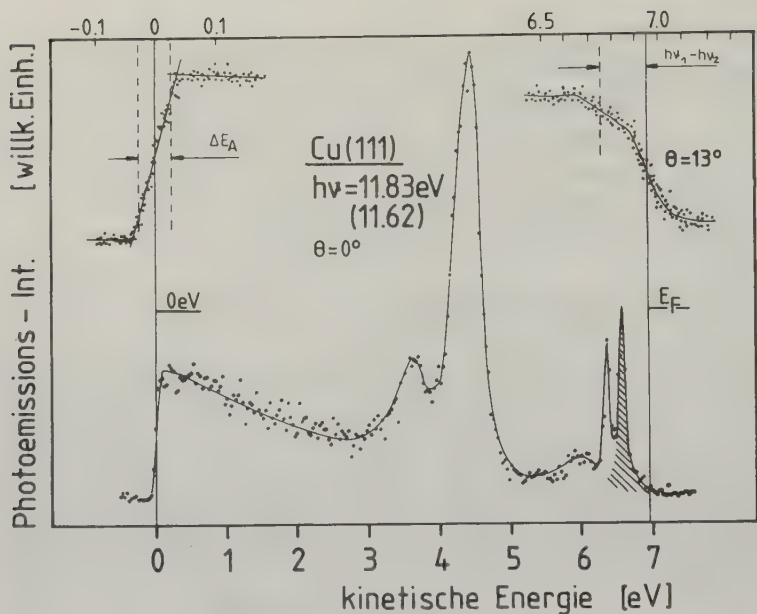
lokalisiert sind, werden sie einen größeren Überlapp mit den Bildpotentialzuständen haben als volumenartige Anfangszustände und zu einer effektiven Besetzung der Bildpotentialzustände im ersten Anregungsschritt beitragen. Deshalb sollten auch die Oberflächenzustände in ihrer energetischen Lage, Breite und Dispersion mit 1PPE untersucht werden.

IV.5.1. Die Cu(111) Oberfläche

Die Figur 4.6. zeigt ein 1PPE-Spektrum von Cu(111), das die experimentelle Bestimmung der Austrittsarbeit verdeutlicht und den Oberflächenzustand zeigt. Da für die Anregung die zwei Emissionslinien der Argonlampe bei $h\nu_1=11.83$ und $h\nu_2=11.62\text{eV}$ benutzt wurden, treten die charakteristischen Strukturen im Spektrum mit der Differenz dieser Photonenenergien doppelt auf.

Der Nullpunkt der kinetischen Energie lag in der linken Halbwertshöhe des niederenergetischen Streuberges der Photoelektronen, was bei einem elektromagnetisch gut abgeschirmten Analysatorsystem zu erwarten ist /23/. Die Breite der ansteigenden Flanke entsprach der vorgegebenen apparativen Energieauflösung des Systems ($\Delta E_A \approx 50\text{meV}$), so daß lokale Inhomogenitäten der Austrittsarbeit auf weniger als 50meV abgeschätzt werden können; 10meV scheinen eine vernünftige untere Grenze zu sein.

Cu(111) zeigt besetzte Zustände bei E_F erst für $|k_{\parallel}| > 0.2 \text{ \AA}^{-1}/6$, so daß $E_{\text{kin,max}}$ bei schräger Emission ($\theta=13^\circ$) aus der Fermikante bestimmt wurde. Für die saubere Oberfläche haben wir eine Austrittsarbeit von $4.88 \pm 0.02 \text{ eV}$ ermittelt (siehe auch Tabelle 4.3.). Die angegebenen Fehlergrenzen resultieren aus der Reproduzierbarkeit, mit der die 0eV-Kante und die Fermienergie bestimmt werden konnten. Ähnliche Ergebnisse sind in der neueren Literatur veröffentlicht worden /11/.



Figur 4.6.: Energieverteilungsspektrum der 1PPE von Cu(111). Für $h\nu = 11.83\text{eV}$ Photonenenergie ist der Emissionsbeitrag aus dem Oberflächenzustand schraffiert. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit sind die hoch- und niederenergetische Abschneidekante bei gedehntem Energiemaßstab eingetragen.

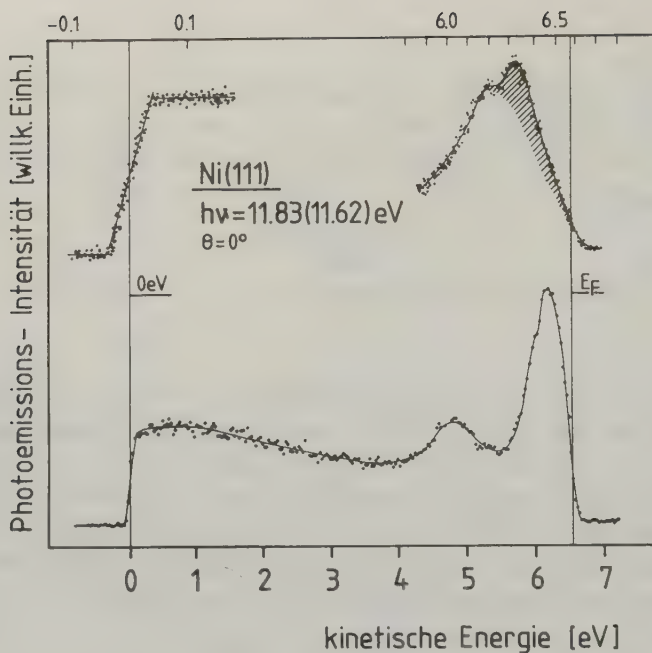
Der Λ_1 -Oberflächenzustand wurde erstmalig von Gartland et al. /52/ beobachtet. Er ist in Normalenmission deutlich zu erkennen (siehe Figur 4.6.). Seine Bindungsenergie hat H.J. Rieß /31/ zu $E_{\Lambda_1} = E_F - 0.41 \pm 0.02\text{ eV}$ bestimmt. Für $k_{\parallel} > 0$ konnte er die parabelförmige Dispersion zum Fermi-niveau in winkelaufgelöster Photoemission ausmessen. Die effektive Masse betrug $m^*/m = 0.56 \pm 0.07$. Mit 60 meV Energieauflösung des Analysators haben wir in der Energieverteilungskurve die Breite der zugehörigen Emissionsstruktur zu 73 meV bestimmt, was einer Breite des Anfangszustandes von $\Delta E_i \approx 50\text{ meV}$ entspricht. Die Abweichungen zu Literaturwerten sind gering (Kevan /6/: $E_{\Lambda_1} = E_F - 0.40\text{ eV}$, $m^*/m = 0.46$, $\Delta E_i \approx 50\text{ meV}$) und zeigen deutlich, daß

in unserer Apparatur winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen mit hoher Genauigkeit möglich sind. Für die folgenden Betrachtungen und Interpretationen werden die selbst ermittelten Meßwerte verwendet.

IV.5.2. Die Ni(111) Oberfläche

Bei Ni(111) konnte die Austrittsarbeit in Normalenemission bestimmt werden. Die Figur 4.7. zeigt das 1PPE- Spektrum. Den Einsatz der Emission (0eV- Kante) haben wir wie bei Cu(111) ermittelt. Die maximale kinetische Energie lieferte nach Gleichung (4.5.) direkt den Wert der Austrittsarbeit, da in Normalenrichtung bis zum Fermi-niveau besetzte Anfangszustände vorliegen /49/. Der resultierende Wert von $5.25 \pm 0.03 \text{ eV}$ stimmt mit den Literaturdaten überein /33/.

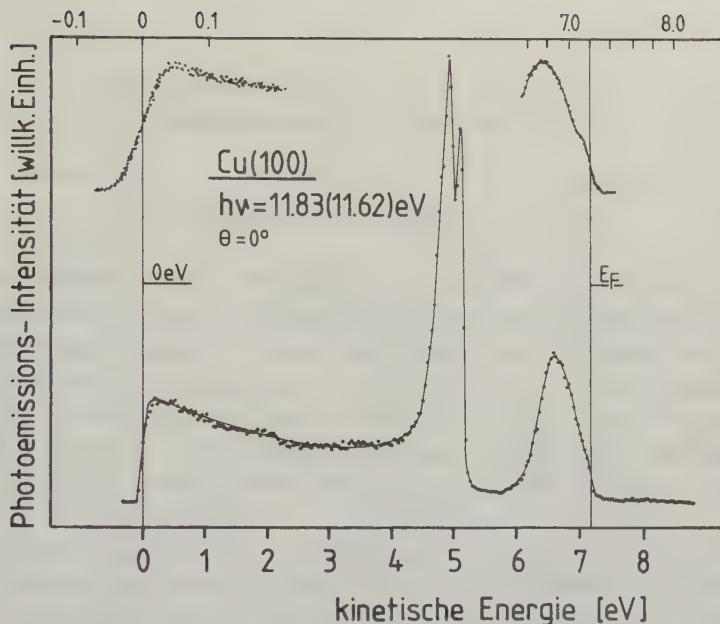
Der Oberflächenzustand tritt an den sauberen Flächen nur als wenig ausgeprägte Struktur hervor (siehe Abbildung 4.7., schraffierter Anteil), da bei seiner Bindungsenergie in Normalenrichtung auch besetzte Volumenzustände vorliegen (Oberflächenresonanz). Bei leichter CO- Adsorption wurde der Beitrag des Oberflächenzustandes kleiner und war ab etwa einer halben Monolage CO nicht mehr nachzuweisen. Um seine energetische Lage zu bestimmen waren Differenzmessungen an sauberen und bedeckten Oberflächen notwendig /31/. Die so gewonnene Bindungsenergie von $E_{\text{B}} = E_{\text{F}} - 0.27 \pm 0.05 \text{ eV}$ ist wegen des ungünstigeren Signal- Untergrund- Abstandes mit einem größeren Fehler behaftet als bei Cu(111). Bei 150 meV Energieauflösung betrug die energetische Breite 250...300 meV. Wegen der Abnahme der Signalintensität außerhalb der Normalenrichtung konnte die negative Dispersion des Oberflächenzustandes bei Ni(111) nur qualitativ bestimmt werden. F.J.Himpsel hat in 1PPE mit Synchrotronstrahlung die Bindungsenergie zu 0.25 eV unterhalb E_{F} ermittelt /33/. Im Vergleich mit den Literaturdaten sind unsere Ergebnisse in der Tabelle 4.3. zusammengefaßt.



Figur 4.7.: Energieverteilungsspektrum der 1PPE von Ni(111). Die Emission aus dem Oberflächenzustand ist schraffiert dargestellt.

IV.5.3. Die Cu(100) Oberfläche

Die Austrittsarbeit ϕ haben wir bei Cu(100) wieder mithilfe der 1PPE aus der Länge der EDCs bei bekannter Photonenenergie bestimmt. Die Abbildung 4.8. zeigt ein solches Meßspektrum bei $h\nu = 11.83(11.62)$ eV in Normalenemission. Die Festlegung des energetischen Nullpunktes und der Fermikante sind bei gedehntem Energiemaßstab eingezeichnet. Die Austrittsarbeit errechnet sich zu $\phi = 4.63 \pm 0.02$ eV. Neuere Literaturdaten über die Austrittsarbeit von Cu(100) liegen nicht vor. 1973 haben Gartland et al. /58/ ebenfalls mit 1PPE 4.59 ± 0.03 eV erhalten.



Figur 4.8.: Energieverteilungsspektrum der 1PPE von Cu(100). Die zur Emission beitragenden Anfangszustände nahe E_F sind keine Oberflächenzustände (Resonanzübergänge im Volumen).

Neben der starken Emission aus den d- Bandzuständen bei $E_{kin} \approx 5\text{eV}$ ist ein weiteres deutliches Maximum nahe E_F zu beobachten. Bei der (100)- Fläche sind die zugehörigen Anfangszustände **keine Oberflächenzustände**. Bei der verwendeten Photonenenergie ist in 1PPE Resonanzanregung zwischen Volumenzuständen möglich, die zu einem starken Emissions-signal führte. Die entsprechenden Anfangszustände liegen auf dem Δ_1 - Band, das auf (100)- Achse das Fermi-niveau kreuzt; das Δ_1 - Endzustandsband zeigt oberhalb E_{vac} eine entgegengesetzte starke Dispersion. Diese Resonanz ist aus Arbeiten anderer Autoren bekannt (siehe z.B. /54/) und erlaubt in unseren Spektren mit ihrer hochenergetischen Abrißkante die genaue Bestimmung von ϕ .

	Cu(111)	Ni(111)	Cu(100)
ϕ (eV)	4.88 $\pm$ 0.02	5.25 $\pm$ 0.03	4.63 $\pm$ 0.02
Lit.:	4.88 /11/	5.2 /33/	4.59 $\pm$ 0.03 /58/
<u>OF-Zust:</u>			
$E_F - E_D$ (eV)	0.41 $\pm$ 0.02	0.27 $\pm$ 0.05	---
Lit.:	0.40 /6/	0.25 /33/	---
ΔE_I (eV)	< 0.07	0.25...0.3	---
Lit.:	0.055 $\pm$ 0.005 /6/	0.3 /33/	---
m^*/m	0.56 $\pm$ 0.07	< 0	---
Lit.:	0.46 /6/	< 0 /33/	---

Tab. 4.3.: Die mit 1PPE ermittelten Austrittsarbeiten, Bindungsenergien der Oberflächenzustände, deren energetische Breiten und Dispersionsparameter (bei Cu(100) existiert kein besetzter Oberflächenzustand bei $k_{||}=0$). Weitere experimentelle Daten für ϕ sind z.B. in /77/ angegeben.

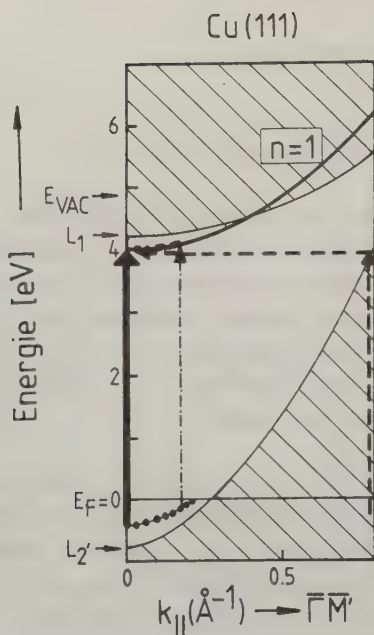
V. 2PPE an Cu(111) und Interpretation der Ergebnisse

V.1. Anregungsprozesse für 2PPE an Cu(111)

Die unterhalb des Vakuumniveaus gelegenen Bildpotentialzustände haben wir in unseren Experimenten mit der Methode der 2PPE untersucht. Mit den Ergebnissen aus den 1PPE-Messungen (Austrittsarbeit, Anfangszustände) werden zunächst die Prozesse diskutiert, die bei der 2PPE im ersten Schritt zu einer Besetzung der Bildpotentialzustände führen und im zweiten Schritt zum Photoemissionssignal beitragen.

Die **Übergangswahrscheinlichkeiten** von Anfangs- in Zwischenzustände und (eventuell nach Relaxation) daraus in Endzustände sind durch Fermis Goldene Regel bestimmt. Neben den Bedingungen für Energie- und Impulserhaltung sind optische Auswahlregeln und Matrixelementeffekte (Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände) zu berücksichtigen. Da der Impuls des Photons gegenüber dem Elektronenimpuls vernachlässigt werden kann, sind für die Elektronen nur senkrechte Übergänge zwischen den erlaubten Energieniveaus möglich (k-Erhaltung; Mehrteilcheneffekte unter Beteiligung von Phononen größeren Impulses sind sehr viel unwahrscheinlicher).

Für den **ersten Anregungsschritt** stehen prinzipiell Anfangszustände der Oberfläche und des Volumens für optische Übergänge zur Verfügung. Die Projektion der Volumenbandstrukturen auf die $\Gamma M'$ -Richtung in der Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) findet man z.B. bei Goldmann, Dose und Borstel /10/. In der Abbildung 5.1. wird diese Darstellung reproduziert. Der hier eingetragene Bildpotentialzustand bei etwa 0.8 eV unterhalb E_{vac} ist mit seiner Dispersion ebenfalls von Goldmann et al. entnommen. Für die Austrittsarbeit sowie die Lage und Dispersion des besetzten Oberflächenzustandes sind die selbst ermittelten Werte eingetragen.



Figur 5.1.:

Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) /10/ mit $n=1$ Bildpotentialzustand /10/, Vakuumniveau und Oberflächenzustand aus Tab.4.3. Die Möglichkeiten zur direkten und indirekten Anregung werden im Text diskutiert.

Direkte Anregung in den Bildpotentialzustand kann bei $k_{||}=0$ zunächst aus dem **Oberflächenzustand** in der Volumenbandlücke erfolgen. Volumenartige Anfangszustände liegen erst unterhalb des L_2 - Punktes vor. Beim Durchstimmen der anregenden Photonenenergie ist deshalb **Resonanzanregung** zu erwarten, wenn die Bedingung

$$\begin{aligned} h\nu_{\text{res}} &= E(n) - E(\text{OF- Zustand}) \\ &= E_{\text{B}}(n) + \phi - E_{\text{B}}(\text{OF- Zustand}) \end{aligned} \quad (5.1.)$$

erfüllt ist, wobei $E_{\text{B}}(n)$ die Bindungsenergie des n -ten Bildpotentialzustandes relativ zum Vakuumniveau und $E_{\text{B}}(\text{OF- Zust.})$ die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes relativ zum Fermiiveau angeben. Die Trennung der beiden Energienullpunkte ist sinnvoll, weil die Bildpotentialzustände an das Vakuumniveau gekoppelt sind. Bei Cu(111) ist diese Resonanz

bei etwa 4.5eV Photonenenergie zu erwarten. Zwischen dem Oberflächen- und Bildladungszustand darf wegen der optischen Auswahlregeln nur in **p- Polarisation** ein Übergang erfolgen (nichtverschwindende Komponente von $\vec{A}$ senkrecht zur Oberfläche), weil beide Λ_1 - Symmetrie haben /53/. In Normalenrichtung ist direkte Anregung in die Bildpotentialzustände aus volumenartigen Anfangszuständen unterhalb des L_2' -Punktes erst bei größerer Photonenenergie möglich ($h\nu > 4.7\text{eV}$, siehe Fig. 5.1.). Solche Übergänge werden mit unserem Farbstofflaser kaum erreichbar sein ($h\nu_{\text{max}} = 4.75\text{eV}$).

Bei $k_{||} > 0$ kann im ersten Schritt der Bildladungszustand **indirekt** in zwei Prozessen bevölkert werden (in Figur 5.1. gestrichelt angedeutet):

1) Für eine resonanzartige Anregung vom besetzten Oberflächenzustand nach $n=1$ ist bei $k_{||} > 0$ eine kleinere Photonenenergie notwendig als in der Mitte der Brillouinzone, da der energetische Abstand beider Zustände mit zunehmendem $k_{||}$ kleiner wird (effektive Massen: 0.56 beim Oberflächenzustand /31/ und 1.2 bei $n=1$ /10/). Um diese Elektronen aber im zweiten Schritt bei $k_{||} = 0$ anregen zu können, müssen sie vorher durch Streuung an Oberflächenphononen der Unterlage nach $k_{||} = 0$ gestreut werden (energetische "Relaxation" auf dem parabolischen Band). Diese Wechselwirkung mit dem Kristall kann für den $n=1$ Zustand nicht ausgeschlossen werden, da er mit wenigen Å Abstand dicht vor der Oberfläche liegt. Dagegen wird Elektron-Elektron-Streuung im Bildpotentialzustand selbst erst bei hohen Besetzungsdichten wahrscheinlich.

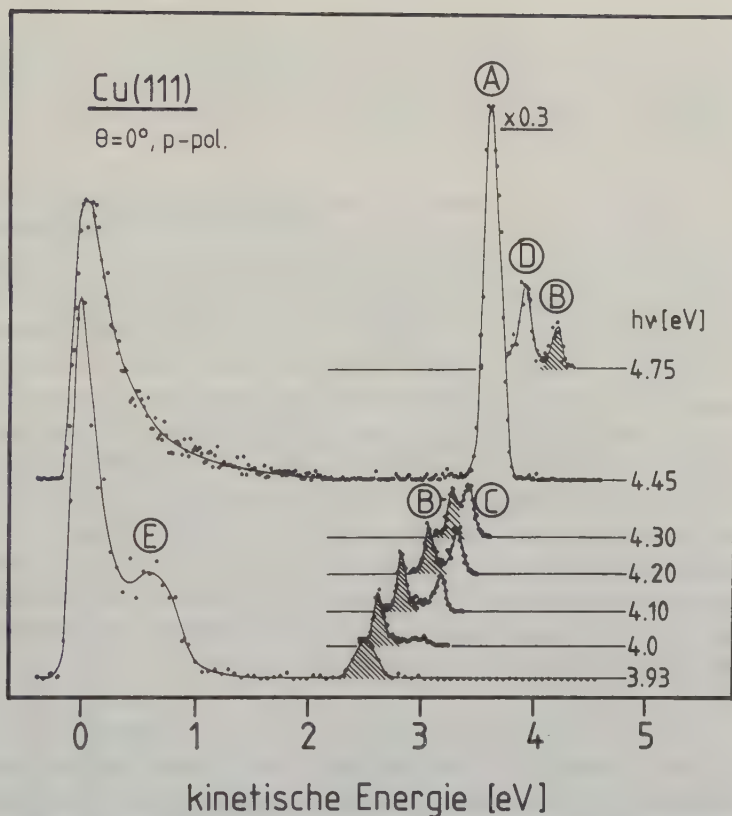
2) Bei großem $k_{||}$ und in anderen Bereichen der Brillouinzone sind auch Übergänge zwischen Volumenzuständen möglich (Änderung der Bandlücke, siehe Abbildung 5.1.). Aufgrund der Streuwechselwirkung im Kristall ist die Lebensdauer der im Volumen angeregten Elektronen klein (typ. 10^{-12}s , /54/). Diese Elektronen können dann in den Bildpotentialzustand gestreut werden und oberhalb und unterhalb der Resonanz zur

Besetzung beitragen.

Im zweiten Anregungsschritt ist es aufgrund der Symmetrie des Bildpotentialzustandes möglich, daß die Elektronen nach Absorption des zweiten Photons direkt an freie Endzustände im Vakuum ankoppeln können /55/. Anregung über evaneszente Zwischenzustände in der Bandlücke ist denkbar /14/, /59/, die Wahrscheinlichkeit dafür wird aber wesentlich geringer sein als für Anregung über Bildpotentialzustände oder reelle Zwischenzustände des Volumens. In den resultierenden Energieverteilungskurven sind deshalb neben den bisher diskutierten Beiträgen der Bildpotentialzustände als feste Zwischenzustände auch Strukturen von festen Anfangszuständen des Volumens oder der Oberfläche möglich.

V.2. Energieverteilungskurven der 2PPE von Cu(111)

Die Figur 5.2. zeigt die Energieverteilungskurven (EDCs), die wir mit 2PPE bei unterschiedlichen Photonenenergien (p-polarisiertes Licht) von Cu(111) erhalten haben. Es konnten mehrere Strukturen deutlich voneinander getrennt werden. Dabei tritt ein starkes Resonanzverhalten der höher-energetischen Struktur A bei $h\nu \approx 4.45\text{eV}$ auf. Bei größeren und kleineren Photonenenergien spaltet diese Struktur in je zwei kleinere Strukturen B und C, bzw. B und D auf (bei $h\nu = 4.45\text{eV}$ wurde die Intensitätsskala geändert!). Bei $h\nu < 4.0\text{eV}$ bleibt aber nur einer der beiden Partner (B) übrig. Dafür kann unterhalb des Resonanzbereiches eine neue Struktur E beobachtet werden. Mit s-polarisiertem Licht haben wir nur die Struktur bei 0eV nachgewiesen. Durch gezielte Adsorption von Sauerstoff konnten alle Strukturen unterdrückt werden; an gereinigten Proben war im UHV nach 24h noch keine Änderung in den Spektren festzustellen.



Figur 5.2.: Energieverteilungskurven der 2PPE von Cu(111) in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie.

Die folgenden Messungen und Diskussionen werden zeigen, daß bei **A** Resonanzanregung vom Oberflächenzustand nach $n=1$ stattgefunden hat. Die Struktur **A** entsteht also durch Emission aus dem $n=1$ - Zustand. Vergleicht man dieses einzelne Spektrum mit dem INVPES- Spektrum von $n=1$ bei Cu(111) aus Figur 2.2., so zeigt die 2PPE eine energetisch wesentlich schärfere Struktur bei deutlich verbessertem Verhältnis von Signal zu Untergrund. Oberhalb und unterhalb der Resonanz kann **B** einer Emission aus dem besetzten Oberflächenzustand zugeordnet wer-

den. C und D bleiben dann als Emission aus dem $n=1$ -Zwischenzustand zurück, für den außerhalb der Resonanz nur indirekte Anregung möglich war. Die Struktur E wird sich als Volumenbeitrag herausstellen.

In unseren 2PPE-Messungen haben wir die Pulsenergie, die Größe des Lichtflecks und seine Lage auf der Probenoberfläche sorgfältig kontrolliert, um diese Parameter bei unterschiedlichen Photonenenergien konstant zu halten. Es wurden Laserintensitäten von weniger als $5 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ verwendet. Unterhalb dieser Grenze hing die Höhe der beobachteten Strukturen quadratisch von der Intensität des Laserlichts ab, wie es bei einem reinen Zweiphotoneneffekt zu erwarten war. Darüber traten Raumladungseinflüsse in den Spektren auf, die zu einer Sättigung des Emissionsstromes und zu einer Verbreiterung der Strukturen führte. Solche Effekte sind aus anderen Arbeiten bekannt (/24/, /25/, /56/). Nur bei 'starker' Emission konnte mit 70 meV Energieauflösung des Analysators gearbeitet werden, um zu vertretbaren Meßzeiten zu kommen. In den anderen Spektren betrug $\Delta E_A = 150 \text{ meV}$.

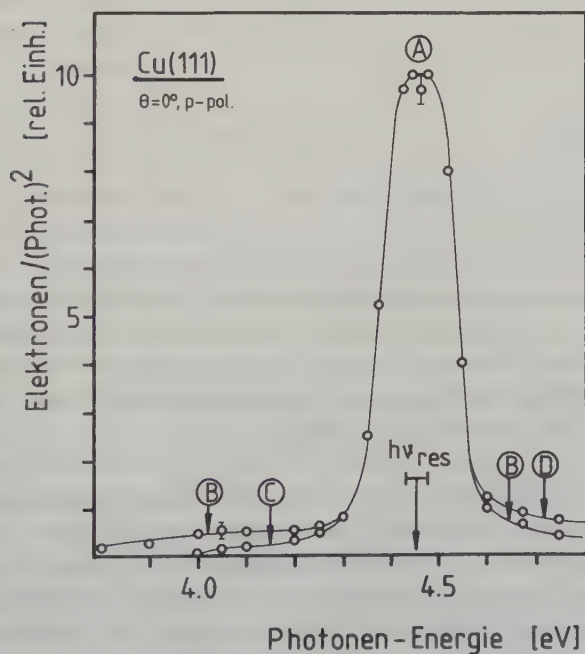
In den Energieverteilungskurven aus Figur 5.2. treten unsymmetrische '0eV-Strukturen' auf, deren Breite mit der Auflösung des Energieanalysators vergleichbar ist. In einem solchen Fall liegt der energetische Nullpunkt zwischen dem niederenergetischen Wendepunkt (Grenzfall des stufenförmigen Emissionseinsatzes) und dem beobachteten Maximum (Grenzfall einer δ -förmigen Emissionslinie). Deshalb konnte der Nullpunkt der Energieskala in den 2PPE-Spektren nur mithilfe der 1PPE sicher festgelegt werden, bei der die Emission stufenförmig mit dem Streuberg der niederenergetischen Elektronen einsetzte (vergl. Abb. 4.6. im entsprechenden Energiemaßstab).

Im folgenden soll zunächst das auffällige Resonanzverhalten der Struktur A eingehender untersucht werden. Danach werden die kinetischen Energien der anderen Strukturen in ihrer Abhängigkeit von der Photonenenergie analysiert. Diese

Strukturen können dann eindeutig einer Emission aus festen Anfangs-, Zwischen- oder Endzuständen zugeordnet werden. Die entsprechenden Bindungsenergien lassen sich dann berechnen.

V.3. Das Resonanzverhalten

Die quadratisch normierten Intensitäten der 2PPE- Strukturen A - D von Cu(111) sind in der Figur 5.3. dargestellt.



Figur 5.3.: Quadratisch normierte Photoemissionsintensitäten der Strukturen A bis D aus Figur 5.2.

Bei $h\nu_{\text{res}} = 4.46 \pm 0.03 \text{ eV}$ zeigt sich die kräftige Resonanzerhöhung (um mehr als den Faktor 20) für A gegenüber kleineren bzw. größeren $h\nu$, wo die Aufspaltung in B und C bzw. B und D beobachtet wurde. Apparativ bedingt konnte diese Resonanzkurve bis $h\nu = 4.76 \text{ eV}$ verfolgt werden.

Wie in Kapitel V.1. gezeigt wurde, war bei Cu(111) in Normalenrichtung eine Resonanzanregung bei etwa 4.5 eV Photonenenergie zu erwarten. Das hier gefundene Resonanzverhalten bei $h\nu_{\text{res}}$ kann also als Anregung vom Minimum der Parabel des elektronischen Oberflächenzustandes als Anfangszustand ins Minimum der Parabel des Bildpotentialzwischenzustandes interpretiert werden. Aus der Bindungsenergie des Oberflächenzustandes ($E_F - 0.41 \text{ eV}$), der Resonanzenergie (4.46 eV) und der Austrittsarbeit (4.88 eV) läßt sich die Bindungsenergie E_B des Bildpotentialzustandes bezüglich des Vakuumniveaus aus (5.1.) berechnen:

$$E_B(n=1) = E_{\text{vac}} - 0.83 \pm 0.04 \text{ eV.} \quad (5.2.)$$

Weil dieser Wert gut mit den 0.85 eV übereinstimmt, die aus dem einfachen wasserstoffähnlichen Modell für den $n=1$ Zustand folgen, soll Struktur A zunächst als Emission aus diesem Zustand verstanden werden. Diese Interpretation wird von den vorliegenden INVPEs-Messungen bestätigt /10/, /11/, bedarf aber noch weiterer Sicherstellungen.

Außerhalb der Resonanz blieben die Strukturen B, C und D zurück. Für sie konnte kein neues Resonanzverhalten festgestellt werden (siehe Figur 5.6.). Deshalb ist es nicht naheliegend, sie als Emission aus weiteren Bildpotentialzuständen zu interpretieren (Bei Ag(111) hat K.Giesen /23/ oberhalb der Resonanz für $n=1$ weitere Strukturen gefunden, die ebenfalls Resonanzverhalten zeigten und deshalb $n=2$ und $n=3$ zugeordnet wurden).

Aus der Figur 5.3. ermittelt man die Halbwertsbreite der Resonanz zu $\Delta E_{\text{res}} = 150 \text{ meV}$. Diese Halbwertsbreite setzt sich

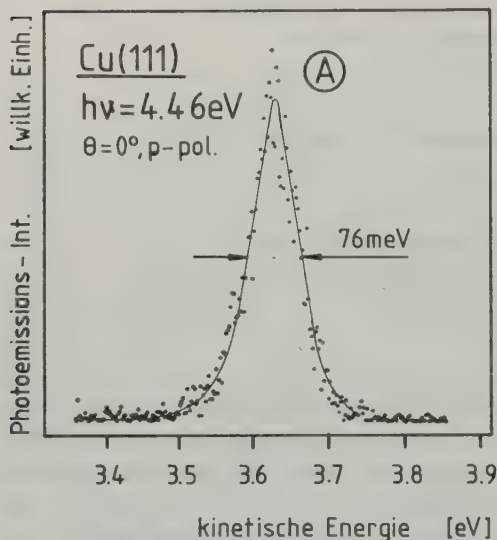
zusammen aus der Faltung von

- a) Lebensdauerunschärfe des $n=1$ - Zustandes: $\Delta E(n=1)$
- b) Inhomogenität der Austrittsarbeit ϕ wegen
Ankopplung der Bildpotentialzustände an
das Vakuumniveau (aus 1PPE): $10\text{meV} < \Delta\phi < 50\text{meV}$
- c) energetischer Breite des OF.- Zustandes
(aus 1PPE): $\Delta E(\text{OFZ}) \approx 50\text{meV}$
- d) der Ungenauigkeit, mit der die Photonen-
energie reproduzierbar eingestellt werden
konnte: $\Delta h\nu \lesssim 10\text{meV}$.

Da keine der Verteilungsfunktionen genau bekannt ist, kann $\Delta E(n=1)$ nicht exakt durch Entfaltung ermittelt werden. Unter diesen Voraussetzungen sind für den Bildpotentialzustand $<80\text{meV}$ Lebensdauerverbreiterung mit der Breite der Resonanzkurve verträglich. Mit inverser Photoemission hat Himpel /11/ $\Delta E(n=1) < 100\text{meV}$ abgeschätzt.

Bei der Resonanzphotonenenergie $h\nu_{\text{res}}=4.46\text{eV}$ haben wir die Breite der Struktur A mit der Analysatorauflösung $\Delta E_A=50\text{meV}$ untersucht. Die Figur 5.4. zeigt die zugehörige Energieverteilungskurve mit $75 \pm 5\text{meV}$ Halbwertsbreite. In der Resonanz war der Oberflächenzustand der Anfangszustand. Mit derselben Breite würde auch der Oberflächenzustand als fester Anfangszustand zu beobachten sein, wenn der Bildpotentialzustand als Zwischenzustand energetisch wesentlich breiter als der Anfangszustand wäre. Für die Lebensdauerverbreiterung des $n=1$ - Zwischenzustandes kann deshalb in der Resonanz keine neue Abschätzung aus Figur 5.4. abgeleitet werden. Außerhalb der Resonanz waren wir in den Strukturen C und D (ebenfalls Emission aus $n=1$) gezwungen, mit 150meV Analysatorauflösung zu arbeiten, weil die Photoemissionsintensität hier um den Faktor 20 geringer war. Deshalb war es

nicht möglich, eine weitere Abschätzung für die energetische Breite des $n=1$ Bildpotentialzustandes anzugeben.

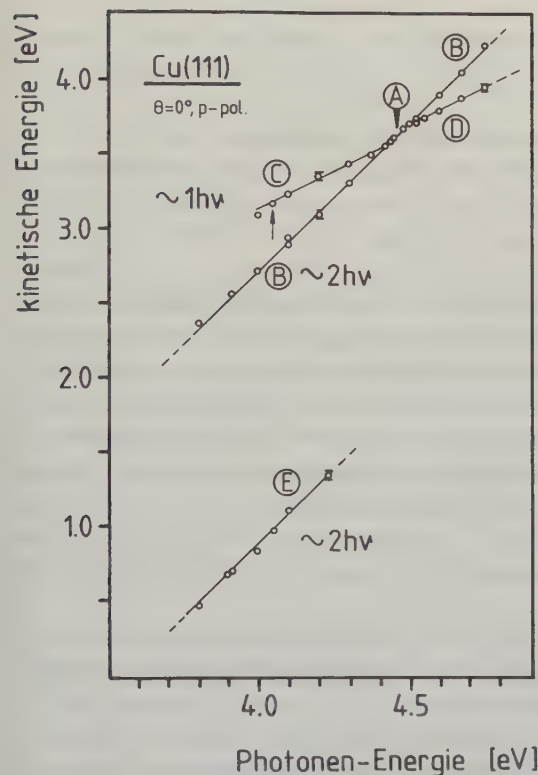


Figur 5.4.:

Energieverteilung der Struktur A (in der Resonanz) bei 50 meV Energieauflösung des Analysators.

V.4. Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Photonenenergie

In Kap. III.3. wurde gezeigt, daß Strukturen in den Energieverteilungskurven der 2PPE als Emission aus energetisch festen Anfangs-, Zwischen- oder Endzuständen verstanden werden können, wenn sich bei Variation der Photonenenergie die entsprechenden kinetischen Energien linear wie $2h\nu$, $1h\nu$ oder nicht ändern. Aus Ausgleichsgeraden zu den energetischen Positionen lassen sich die zugehörigen Bindungsenergien bestimmen. Für die Strukturen A - E aus den EDCs von Cu(111) sind die beobachteten kinetischen Energien im Bereich $3.8 \text{ eV} < h\nu < 4.8 \text{ eV}$ in der Abbildung 5.5 eingetragen.



Figur 5.5.: Die kinetischen Energien der bei Cu(111) beobachteten Strukturen A bis E in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie.

1.)

In der Resonanz haben wir Struktur A beobachtet. Hier hat Anregung vom Oberflächenzustand über den Bildpotentialzustand ($n=1$) stattgefunden, die in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln nur in p-Polarisation angeregt werden konnte. Die in der Resonanz ermittelte kinetische Energie der Struktur A liefert eine weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Bindungsenergie des $n=1$ -Bildpotentialzustandes, die nicht von der Austrittsarbeit ϕ abhängt:

$$E_{\text{B}}(n=1) = E_{\text{kin}}(A(h\nu_{\text{res}})) - h\nu_{\text{res}} \quad (5.3.)$$

Mit den experimentellen Daten ergibt daraus:

$$E_B(n=1) = E_{vac} - 0.83 \pm 0.03 \text{ eV} \quad (5.4.)$$

Dieser Wert ist identisch mit der Bindungsenergie, die wir im vorigen Kapitel aus $E_B(\text{OF-Zustand})$, ϕ und $h\nu_{res}$ ermittelt haben.

2.)

Oberhalb und unterhalb der Resonanz zerfiel die Struktur A in B und D, bzw. B und C. Die Struktur B konnte im gesamten Energiebereich $3.8 \text{ eV} < h\nu < 4.75 \text{ eV}$ beobachtet werden und war bei $h\nu_{res} = 4.46 \text{ eV}$ identisch mit A. Die zugehörigen kinetischen Energien lassen sich mit einer $2h\nu$ -Geraden anpassen. Für den resultierenden **festen Anfangszustand** ergibt die Ausgleichsrechnung eine Bindungsenergie von

$$E_B(B) = E_F - 0.41 \pm 0.02 \text{ eV} \quad (5.5.)$$

Denselben Wert haben wir mit der 1PPE für die Bindungsenergie des **Oberflächenzustandes** an der Cu(111)-Fläche bei $k_{||} = 0$ erhalten (siehe Tabelle 4.3.).

Zweiphotonenanregungen aus dem Oberflächenzustand können unterhalb der Resonanz über evaneszente Zwischenzustände in der Bandlücke erfolgen, da die emittierten Elektronen in Normalenrichtung nachgewiesen wurden. Im Volumen sind diese Zustände nicht erlaubt. An der Oberfläche kann eine nicht verschwindende Dämpfung für diese Zustände berücksichtigt werden, die zu einer endlichen Lebensdauer der angeregten Elektronen in der Bandlücke führt (Verbreiterung der Bandkanten) und in 1PPE an Cu(111) experimentell beobachtet wurde /59/. Es ist denkbar, daß die 2PPE für B über diese Zwischenzustände stattgefunden hat, die aufgrund der Unschärferelation eine sehr kleine Lebensdauer besitzen ($\approx 10^{-15} \text{ s}$). Fröhlich hat gezeigt /14/, daß selbst 10^{-15} s Lebensdauer in nicht reellen Zwischenzuständen zu nachweisbaren Wahrscheinlichkeiten für Zweiphotonenübergänge führen. Für die Untersuchung der Bildpotentialzustände sind

diese Anregungsprozesse ohne Bedeutung, da sie reelle Zwischenzustände darstellen.

Die Struktur B wird oberhalb der Resonanz weiter beobachtet. Janak und Mitarbeiter berechnen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung die energetische Lage der Unterkante der Volumenleitungsbänder (L_1 -Punkt) zu $E_F + 4.26 \text{ eV} / 61\%$. Damit würden für 2PPE aus dem Oberflächenzustand bei $h\nu > 4.67 \text{ eV}$ Anregungen über reelle Zwischenzustände des Volumens möglich, so daß eine größere Anregungswahrscheinlichkeit erwartet werden kann. Die Resonanzkurve aus Abb. 5.3. zeigt hier jedoch keine Zunahme der Intensität von B. Es ist deshalb anzunehmen, daß der L_1 -Punkt um mindestens 0.1 eV höher liegt als von Janak errechnet, so daß wir diese Anregung über Volumenzustände nicht durchführen konnten. Oberhalb des Vakuumniveaus gibt es an der Oberfläche von $\text{Cu}(111)$ ein Kontinuum an volumenartigen Endzuständen (Projektion des Λ_1 -Bandes auf die Oberfläche).

3.)

Außerhalb der Resonanz traten die Strukturen C und D auf. Sie zeigen in der Abbildung 5.5. eine $1h\nu$ -Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Photonenenergie. Die Strukturen sind also als Emission aus einem **festen Zwischenzustand** zu verstehen. Ausgleichsrechnung liefert die Bindungsenergien für C und D:

$$E_B(C) = E_{vac} - 0.86 \pm 0.03 \text{ eV} \quad (5.6.)$$

$$E_B(D) = E_{vac} - 0.80 \pm 0.03 \text{ eV} \quad (5.7.).$$

Im Rahmen ihrer Fehlergrenzen stimmen diese Werte mit der Bindungsenergie des $n=1$ -Bildpotentialzustandes überein (die geringen systematischen Abweichungen werden weiter unten diskutiert).

Unterhalb der Resonanz kann C als Emission aus dem Bildpotentialzwischenzustand erklärt werden, der vom Oberflächenzustand aus bei $k_{\parallel} > 0$ besetzt wurde. Wegen der unter-

schiedlichen effektiven Massen der beiden Zustände (siehe Figur 5.1., der Parabelabstand nimmt mit zunehmendem $k_{||}$ ab) kann eine resonanzähnliche Anregung bei $k_{||} > 0$ auch für Photonenenergien $h\nu < h\nu_{\text{res}}$ erfolgen. Bei $k_{||} > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ dispergiert der Oberflächenzustand jedoch über E_F hinaus und damit ist eine minimale Photonenenergie zur Anregung nach $n=1$ erforderlich:

$$h\nu_{\text{min}}(C) = \phi + E_F(n=1) + \hbar^2 k_{||}^2 / 2m^* \quad (5.8.)$$

mit $\phi = 4.88 \text{ eV}$, $E_F(n=1) = -0.83 \text{ eV}$, $k_{||} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ und $m^* = 1.2m$ als effektive Masse (gem. /10/) im Bildpotentialzustand, so daß

$$h\nu_{\text{min}}(C) = 4.1 \text{ eV} \quad (5.9.).$$

Die Resonanzkurve aus Figur 5.3. zeigt den deutlichen Intensitätsabfall für C unterhalb 4.1 eV. Daß C auch bei $h\nu = 4.0 \text{ eV}$ noch schwach nachgewiesen werden kann, ist mit der Breite der Resonanzkurve für A verträglich, die zeigt, daß die endliche Breite des Anfangszustandes, die Austrittsarbeitsinhomogenität und die eventuelle Lebensdauerverbreiterung des Zwischenzustandes zu berücksichtigen sind. "Relaxation" der angeregten Elektronen ins Minimum der $n=1$ -Parabel nach $k_{||} = 0$ ist notwendig, damit sie nach dem zweiten Anregungsschritt in Normalenrichtung nachgewiesen werden können.

Außer der direkten Anregung aus dem Oberflächenzustand kann Streuung von im Volumen angeregten Elektronen in den Bildpotentialzustand indirekt zu dessen Besetzung beitragen. Auf der (111)-Achse sind solche Anregungen wegen der Bandlücke bei $h\nu < h\nu_{\text{res}}$ nicht möglich. Der Anteil der gestreuten Elektronen rührt von den anderen Bereichen der Brillouinzone her, die in dem entsprechenden Energiebereich keine Bandlücke zeigen. Wird bei einem solchen Streuprozess keine Energie übertragen, dann entfällt in der Bestimmung von $h\nu_{\text{min}}$ für C der $k_{||}$ -Term in (5.8.) und die minimale Photonenenergie für die indirekte Anregung in den Bildpotentialzustand beträgt 4.05 eV. Diese Mindestenergie für den Nachweis von C ist in

der Figur 5.5. mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Oberhalb der Resonanz kann der Bildpotentialzustand bei $k_{||}=0$ erst bei $h\nu > 4.83\text{eV}$ aus Anfangszuständen unterhalb von L_2 direkt besetzt werden (vergl. Fig. 5.1.). Die Anregung im ersten Schritt kann deshalb nur bei $k_{||} > 0$ erfolgen. Um nach der zweiten Anregung zur Struktur D beizutragen, müssen die Elektronen im Bildpotentialzustand nach $k_{||}=0$ gestreut werden. Analog zur Diskussion bei C sind auch für die Struktur D die Elektronen zu berücksichtigen, die in anderen Bereichen des Volumens angeregt und in den $n=1$ - Zustand gestreut wurden.

Für den zweiten Anregungsschritt aus dem Bildpotentialzustand steht für A - D an der Oberfläche ein Kontinuum von Endzuständen zur Verfügung. Ebenso ist eine direkte Ankopplung an die freien Endzustände des Vakuums denkbar.

Die Bindungsenergien für C und D zeigten in (5.10.) und (5.11.) leicht unterschiedliche Werte. Für C konnte bei $k_{||} > 0$ resonanzähnliche Anregung vom Oberflächenzustand nach $n=1$ stattfinden. Bei D war nur indirekte Anregung aus und über Volumenzustände möglich. Diese Unterschiede können dazu beitragen, daß für C und D unterschiedliche **Elektron- Loch- Wechselwirkungen** vorliegen. Bei C wäre der Beitrag dieser Wechselwirkung größer als bei D, weil die Löcher in Oberflächenzuständen weniger effektiv abgeschirmt werden können als im Volumen und einen kleineren räumlichen Abstand zu Bildpotentialzuständen haben. Ferner müssen die Streuzeiten in beiden Prozessen für Streuung der Elektronen nach $k_{||}=0$ nicht gleich sein. Eine größere Elektron- Loch- Wechselwirkung würde aber zu einer Absenkung des Energieniveaus für den Bildpotentialzustand führen und könnte damit den für C beobachteten größeren energetischen Abstand zum Vakuumniveau als bei D erklären. Diese Effekte sind in ihrer Größe aber mit der Meßgenauigkeit in unserer Apparatur vergleichbar ($\approx 30\text{meV}$) und dürfen deshalb im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen nicht überinterpretiert werden. Diese Überlegungen zeigen aber, daß

der in 2PPE prinzipiell vorhandene Beitrag der Elektron-Loch- Wechselwirkung unsere Meßergebnisse kaum verfälscht haben kann.

4.)

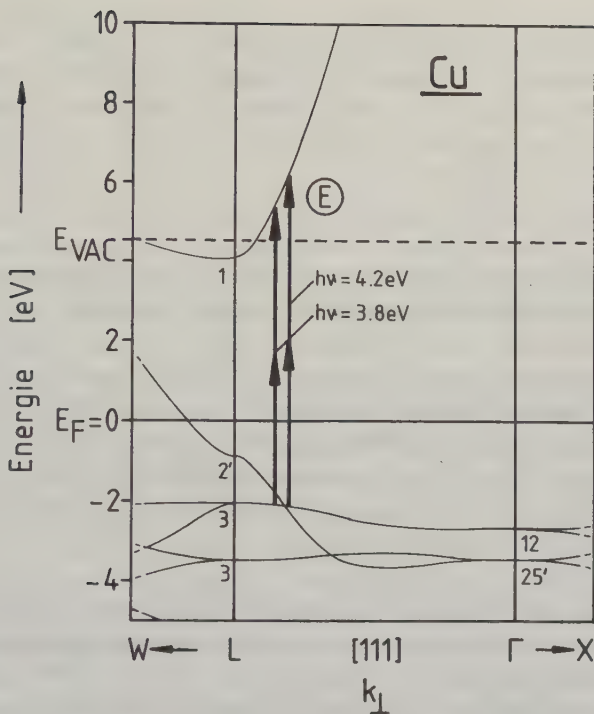
Die bislang noch nicht diskutierte niederenergetische Struktur E zeigt im Intervall $3.8\text{eV} < h\nu < 4.25\text{eV}$ mit der Geradensteigung 2 das Verhalten eines **festen Anfangszustandes**. Ausgleichsrechnung liefert unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit $\phi = 4.88 \pm 0.02\text{eV}$ die Bindungsenergie bezüglich des Ferminiveaus:

$$E_{\text{B}}(E) = E_{\text{F}} - 2.23 \pm 0.03\text{eV} \quad (5.10.).$$

Dieser Wert führt in den Bereich der oberen d- Bänder auf der Λ_{c} - Achse. Über diesen Energiebereich liegen experimentelle Daten vor. Himpfel und Mitarbeiter haben die Lage des L_{g} - Punktes mit winkelaufgelöster Photoemission zu $E_{\text{F}} - 2.25 \pm 0.1\text{eV}$ bei Variation der Photonenergie um 8eV bestimmt /54/. Diese Photonenenergie ist mit den in unserem Experiment verwendeten $7.6\text{eV} < 2h\nu < 8.5\text{eV}$ vergleichbar. In hochaufgelösten 1PPE- Spektren von Cu(111) konnten Courths und Mitarbeiter in Normalenmission bei $h\nu = 40.8\text{eV}$ (und 21.2eV) den L_{g} - Punkt als Zustandsdichtebeitrag identifizieren und eine Bindungsenergie von $E_{\text{F}} - 2.26 \pm 0.04\text{eV}$ angeben /5/. In mehreren theoretischen Arbeiten schwanken die angegebenen Energien für den L_{g} - Punkt zwischen 1.95 und 2.68eV (zur Übersicht siehe /54/).

In ihrem 1PPE- Experiment ordnen Himpfel et al. die Endzustände dem Λ_{c} - Band zu, das oberhalb des Vakuumniveaus starke Energiedispersion zeigt und von dem aus die Elektronen an die freien Zustände des Vakuums ankoppeln können. Um diese Endzustände auch in unserem 2PPE- Experiment erreichen zu können, ist auch hier Anregung über die evaneszenten Zwischenzustände notwendig.

In der Figur 5.6. sind die Anregungsprozesse für E bei den Photonenenergien 3.8 und 4.2eV in einen Ausschnitt der von



Figur 5.6.: Zweiphotonenanregungen für die Struktur **E** aus "festen Anfangszuständen" des Volumens nahe L_3 in der von Janak et al. /61/ berechneten Bandstruktur.

Janak et al. /61/ berechneten Bandstruktur (relativ gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, /54/) eingezeichnet. Die Beobachtung eines energetisch festen Anfangszustandes in unserem Experiment wird von dem flachen Verlauf des d- Bandes nahe L_3 anschaulich wiedergegeben.

Wir konnten die Struktur **E** nur bis $h\nu < 4.3 \text{ eV}$ in unseren Spektren verfolgen, obwohl entsprechende Anfangs- und Endzustände auch bei größerer Photonenenergie vorliegen. In diesem Be-

reich setzte aber das Resonanzverhalten von A ein. Dadurch waren wir gezwungen, mit geringerer Laserintensität zu arbeiten (etwa Faktor 5), um Raumladungen zu vermeiden. Dadurch blieb B unterhalb der Nachweisgrenze.

V.5. Der Einfluß intensiver Laserstrahlung auf die Bindungsenergie der untersuchten Zustände.

Neben der Anregung elektronischer Übergänge sind weitere Störeffekte der Laserstrahlung denkbar, die eine Beschreibung des elektronischen Systems im Einteilchenbild in Frage stellen können. Mit den experimentellen Ergebnissen, die wir an der Cu(111)-Oberfläche erhalten haben, sind wir in der Lage, diese Beiträge abzuschätzen:

1.) Die Höhe der bei Cu(111) beobachteten Strukturen zeigte bei fester Photonenenergie eine **quadratische Abhängigkeit** von der Lichtintensität, wie es bei einem reinen 2PPE-Effekt ($\hbar\nu < \phi$) zu erwarten ist. Dieses Verhalten schließt aus, daß durch die Laserbestrahlung elektronische Anfangszustände ausgeblichen wurden, was eine weniger als quadratische Abhängigkeit von der Lichtintensität zur Folge hätte. Auch wurden Effekte höherer Ordnung (überquadratische Abhängigkeit) nicht beobachtet. Lediglich bei Erhöhung der Lichtintensität über $5 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ trat eine Sättigung des Emissionssignals bei gleichzeitiger energetischer Aufweitung von A und der 0eV-Struktur auf. Solche Effekte können Raumladungseinflüssen zugeordnet werden, die auch aus anderen Zweiphotonenmessungen bekannt sind [21/, [24/, [25/, [56/]. Sie können als eine dynamische Wechselwirkung in einer dichten Wolke aus niederenergetischen Photoelektronen verstanden werden, die bei hohen Emissionsströmen vor der Probenoberfläche auftritt (kleiner Lichtfleck auf der Probe, kurze Laserpulsdauer).

2.) Die **thermische Emission von Elektronen** kann bei den verwendeten kleinen Energiedichten auf der Probenoberfläche aus-

geschlossen werden. Bei 10ns Pulsdauer wurden weniger als 5mJ/cm^2 absorbiert, die nach einem einfachen Modell /19/ zu maximal 10K Temperaturerhöhung führten (Vergl.: Kristallschmelze wird an der Oberfläche bei typischen $0.5\ldots 1\text{J/cm}^2$ erreicht /16/, /25/).

3.) Damit sind auch **thermisch bedingte Änderungen von elektronischen Kristalleigenschaften** auszuschließen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit haben wir in 1PPE und 2PPE dieselbe Bindungsenergie des Oberflächenzustandes gefunden. Für den Oberflächenzustand haben Himpel und Mitarbeiter die Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie experimentell zu $\delta E_b / \delta T = 2.7 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ zwischen Raumtemperatur und 400°C bestimmt /63/. Im Rahmen unserer Fehlergrenzen können wir damit die maximale Temperaturerhöhung an der Probenoberfläche zu $\Delta T_{\text{max}}(\text{Oberfläche}) < 100 \text{ K}$ abschätzen, was mit der obigen Angabe verträglich ist. Außerdem haben wir die Nähe des L_3 -Punktes bei derselben Bindungsenergie unterhalb des Fermi-niveaus beobachtet wie andere Gruppen in hochaufgelösten 1PPE-Messungen.

4.) Tzoar und Gersten haben den Einfluß intensiver Laserfelder vor Kristalloberflächen theoretisch untersucht /57/. Sie fanden, daß ein '**AC- Stark- Effekt**' im Festkörper bei elektrischen Feldstärken $|E| > 10^5 \text{ V/cm}$ zu berücksichtigen ist. Da 1PPE und 2PPE für den Oberflächenzustand und den L_3 -Punkt dieselbe Bindungsenergie lieferten, muß dieser Beitrag unterhalb der Nachweisgrenze bleiben. Außerdem kann für die im Experiment verwendeten Energiedichten der Laserstrahlung die auf der Probenoberfläche maximal aufgetretene Feldstärke aus dem Pointing- Vektor zu $|E_{\text{exp}}| < 10 \text{ V/cm}$ abgeschätzt werden. Damit kann auch keine **Feldemission** von Elektronen aufgetreten sein, die erst bei $|E| > 10^6 \text{ V/cm}$ zu erwarten ist /57/.

5.) Für besetzte Zustände wurden in 1PPE und 2PPE dieselben Bindungsenergien gemessen. Daraus kann weiter geschlossen werden, daß größere Lochdichten, die in 2PPE durch die

intensive Laserbestrahlung der Oberflächen hervorgerufen werden, zu keiner stärkeren **Elektron- Loch- Wechselwirkung** führen als in 1PPE. Dies kann dadurch erklärt werden, daß das zurückbleibende Loch (an der Oberfläche bei B und im Volumen bei E) effektiv abgeschirmt wird und eventuell vorhandene e-h- Wechselwirkung wie in 1PPE eine lokale Größe bleibt.

6.) Auch für den **Bildpotentialzustand** als Zwischenzustand konnte gezeigt werden, daß resonante und nicht resonante Anregung mit unterschiedlichen Elektron- Loch- Wechselwirkungen im Rahmen der Meßgenauigkeit zu demselben Wert der Bindungsenergie führen. Daraus schließen wir, daß die mit 2PPE ermittelte Bindungsenergie des $n=1$ Zustandes von keinen Störeffekten beeinflußt wird, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen.

V.6. Die Bindungsenergie des $n=1$ - Bildpotentialzustandes an Cu(111)

Bei der Interpretation der 2PPE- Spektren in den vorangegangenen Abschnitten ist dem $n=1$ - Bildpotentialzustand an der Cu(111)- Oberfläche eine zentrale Bedeutung zugekommen. Resonanzartige Anregung vom Oberflächenzustand nach $n=1$ wurde beobachtet. Außerhalb der Resonanz wurde er als energetisch fester Zwischenzustand nachgewiesen. Seine Bindungsenergie konnte dadurch auf unterschiedliche Art und Weise berechnet werden. In der Tabelle 5.1. werden diese Werte zusammengefaßt, wobei in die Bestimmung von E_{Φ} (rel. zu E_{vac}) die folgenden Ergebnisse eingehen:

- a) $h\nu_{res}$: Resonanzphotonenenergie aus Resonanzkurven
- Φ : Austrittsarbeit aus 1PPE und
- $E_{\Phi}(OFZ)$: Bindungsenergie des Oberflächenzustandes aus 1PPE und 2PPE;

- b) $E_{kin}(A)$: kinetische Energie der Resonanzstruktur A
bei $h\nu_{res}$ und
 $h\nu_{res}$: Resonanzphotonenenergie;
- c) $E_{kin}(C)$: Abhängigkeit der kinetischen Energie von
C als Emission aus dem festen n=1- Zwischenzu-
stand unterhalb der Resonanz ($h\nu < h\nu_{res}$);
- d) $E_{kin}(D)$: wie c), nur oberhalb der Resonanz ($h\nu > h\nu_{res}$).

$E_B[\text{eV}]$ bestimmt aus:	Cu(111)
a)	-0.83 ± 0.03
b)	-0.83 ± 0.03
c)	-0.86 ± 0.03
d)	-0.80 ± 0.03
Mittelwert a) - d)	-0.83 ± 0.03

Tabelle 5.1.: Bindungsenergie des n=1- Bildpotentialzustandes; die Möglichkeiten zur Bestimmung nach a) - d) sind im Text erläutert.

Da alle Prozesse im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbare Bindungsenergie liefern, ist die Bildung des angegebenen Mittelwertes angebracht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die im stark vereinfachten wasserstoffähnlichen Modell berechnete Bindungsenergie von 0.85eV innerhalb unserer Fehlergrenzen liegt. Damit sind in

einer wasserstoffähnlichen Serie die **höheren Bildpotentialzustände** bei Bindungsenergien $< 0.23 \text{ eV } (n > 2)$ zu erwarten. Um diese resonanzartig vom Oberflächenzustand aus zu besetzen, wären also Photonenenergien $h\nu_{\text{res}} (n > 2) > 5.0 \text{ eV}$ erforderlich, die mit unserem Farbstofflaser nicht zu erreichen waren. Außerdem hätte bei Cu(111) schon starke 1PPE eingesetzt ($h\nu > \phi$).

An der Ag(111) Oberfläche hat K.Giesen in 2PPE die Bildpotentialzustände untersucht /23/. Dabei konnte die **effektive Masse** der Elektronen im Bildpotentialzustand bestimmt werden. Damit diese Messungen nicht durch die Dispersion des Anfangszustandes verfälscht wurden, mußte bei einer Photonenenergie deutlich oberhalb der Resonanz gearbeitet werden (ca. 0.5 eV). Wegen der tiefer liegenden Leitungsbänder von Ag(111) und der kleineren Bindungsenergie des Oberflächenzustandes war es möglich, über volumenartige Zwischenzustände effektiver nach $n=1$ anzuregen als bei Cu(111). Dies führte zu einer größeren 2PPE- Ausbeute oberhalb der Resonanz und ermöglichte die Dispersionsmessungen. Bei Cu(111) waren die Intensitäten und der noch nutzbare Dispersionsbereich zu klein, um verwertbare Spektren zu erhalten.

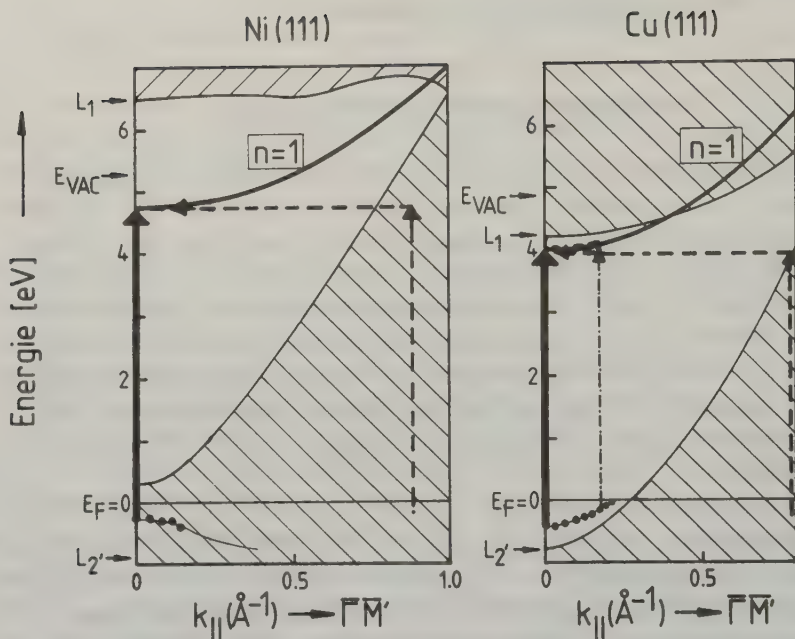
VI. 2PPE von Ni(111) und Interpretation der Ergebnisse

VI.1. Anregungsprozesse für 2PPE an Ni(111)

In unseren Messungen an Cu(111) hat sich gezeigt, daß mit der 2PPE die Bindungsenergie für den $n=1$ - Zustand um etwa eine Größenordnung genauer gemessen werden kann als mit INVPES. Wir haben unsere Messungen an der Ni(111) Oberfläche fortgesetzt, weil hier das Korrugationsmodell von Garcia et al. /46/ für den $n=1$ Zustand mit seiner größeren effektiven Masse eine von 0.85eV deutlich abweichende Bindungsenergie vorhersagt. Vor der Darstellung unserer Meßergebnisse sollen zunächst wieder die Anregungsprozesse für 2PPE diskutiert werden.

Die Ni(111)- Oberfläche zeigte in 1PPE einen besetzten Oberflächenzustand bei 0.27 ± 0.05 eV unterhalb E_F . Auch hier war deshalb wie bei Cu(111) resonanzartige Anregung vom Oberflächenzustand nach $n=1$ zu erwarten. Die Abbildung (6.1.) zeigt die in /10/ angegebene Oberflächenbrillouinzone im Vergleich zu Cu(111) (Oberflächenzustand /31/ und Lage des Vakuumniveaus aus unseren Messungen). Die im vorigen Kapitel geführte Diskussion der Anregungsprozesse bei Cu(111) läßt sich auf Ni(111) übertragen, wenn folgende Unterschiede berücksichtigt werden:

1. Wegen der größeren Austrittsarbeit ($\phi=5.25$ eV) kann Resonanzanregung erst bei etwa 4.7 eV Photonenenergie erfolgen. Die Bestimmung der effektiven Masse von $n=1$ wird deshalb auch bei Ni(111) nicht möglich sein ($\hbar v_{max}=4.76$ eV).
2. Volumenartige Anfangszustände stehen direkt unterhalb E_F zur Verfügung. Außerdem ist der Oberflächenzustand (Oberflächenresonanz) energetisch breiter als bei Cu(111). Deshalb wird eine weniger deutliche Resonanz als bei Cu(111) erwartet.

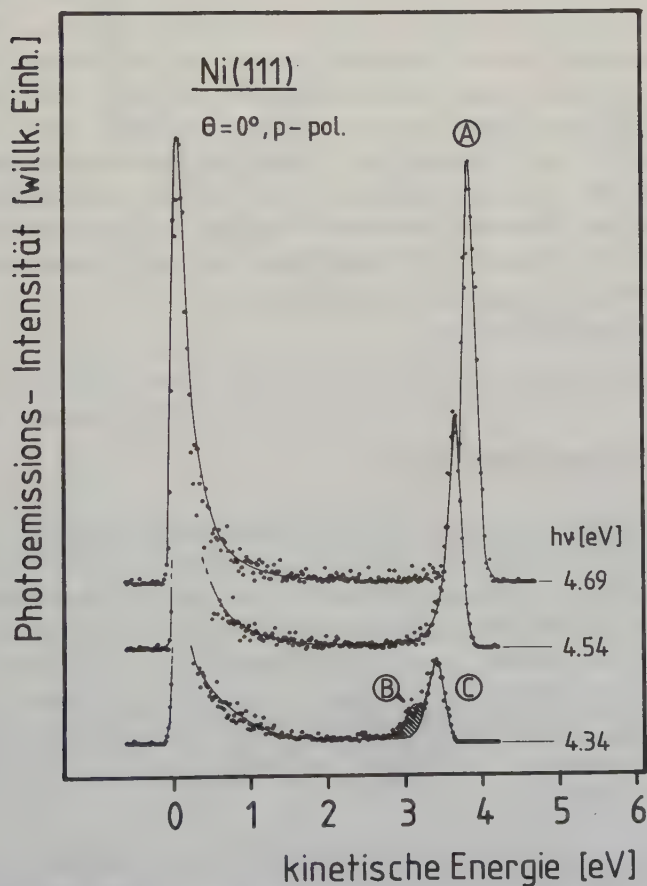


Figur 6.1.: Die Oberflächenbrillouinzone in $\overline{\Gamma\Gamma'}$ -Richtungen von Cu(111) und Ni(111) /10/ mit $n=1$ -Bildpotentialzustand /10/, Vakuumniveau und Oberflächenzustand aus Tab.4.3. Die Möglichkeiten zur direkten und indirekten Anregung werden im Text verglichen.

3. Der besetzte Oberflächenzustand hat negative Dispersion ($m^*/m < 0$). Damit wird resonanzartige Anregung nach $n=1$ ($m^*/m=1.6$, /10/) bei $k_{||} > 0$ nur oberhalb 4.7eV möglich sein.

VI.2. Energieverteilungskurven der 2PPE von Ni(111)

Für die 2PPE- Messungen an den Ni(111)- Oberflächen konnte wegen der Reaktivität gegenüber Adsorption von CO nur mit 150meV Energieauflösung gearbeitet werden. Die Figur 6.2. zeigt unsere 2PPE- Spektren bei unterschiedlichen Photonenenergien.



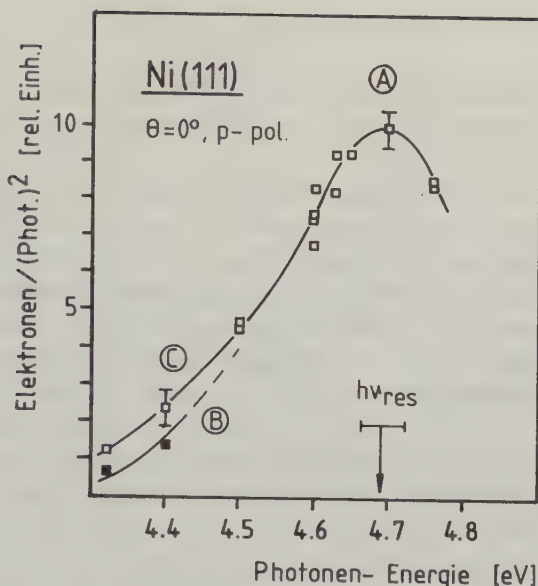
Figur 6.2.: Energieverteilungskurven der 2PPE von Ni(111) in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie.

Für die hochenergetische Struktur ist bei $h\nu \approx 4.7\text{eV}$ wieder ein resonanzartiges Verhalten wie bei A an Cu(111) zu erkennen (s.u.), das aufgrund der Effizienz der Frequenzverdopplung im Farbstofflaser nur bis $h\nu_{\text{max}} = 4.76\text{eV}$ verfolgt werden konnte. Unterhalb der Resonanz trat bei kleineren Photonenenergien wieder die Aufspaltung in weniger intensive Strukturen B und C auf, die aber nicht so gut getrennt werden konnten. Bei Ni(111) wird die spätere Zuordnung der Strukturen analog wie bei Cu(111) erfolgen. Bei Verwendung von s- polarisiertem Licht war nur die Struktur bei 0eV nachzuweisen. Nach ca. 15min Standzeit der Probe im UHV wurde bereits eine Abnahme der Intensität von A beobachtet (bei nicht veränderter Photonenenergie). Dieses Verhalten ist auf die Änderung der Austrittsarbeit durch CO- Adsorption an der Oberfläche zurückzuführen, da die Bildpotentialzustände an das Vakuumniveau gekoppelt sind.

VI.3. Das Resonanzverhalten

Für Ni(111) zeigt die Figur 6.3. die Resonanzkurve der Struktur A, die der für Cu(111) ähnlich ist. Unter gleicher Normierung wurde die stärkste Emission bei $h\nu_{\text{res}} = 4.69 \pm 0.04\text{eV}$ nachgewiesen. Um das Maximum bei 4.69 eV sicher zu ermitteln, wurden für die anderen Photonenenergien direkte Vergleichsmessungen zu der Höhe der Struktur bei $h\nu_{\text{res}}$ wiederholt durchgeführt, um eventuelle minimale Einflüsse von Oberflächenverunreinigungen (minimale Restgasadsorption von CO während der Messungen) zu eliminieren.

In Analogie zu der Interpretation bei Cu(111) versteht sich das beobachtete Resonanzverhalten bei $h\nu_{\text{res}}$ als Anregung vom $0.27 \pm 0.05\text{eV}$ unterhalb E_F gelegenen Oberflächenzustand als Anfangszustand in den Bildpotentialzwischenzustand. Mit der



Figur 6.3.: Quadratisch normierte Photoemissionsintensitäten der Strukturen A, B und C aus Figur 6.2.

Austrittsarbeit von $5.25 \pm 0.03 \text{ eV}$ bestimmt sich seine Bindungsenergie aus Gleichung (5.1.) zu

$$E_B(n=1) = E_{vac} - 0.83 \pm 0.05 \text{ eV} \quad (6.1.).$$

Auch hier wurden keine weiteren Resonanzen bei Variation von $h\nu$ beobachtet, so daß der Zwischenzustand als $n=1$ - Bildpotentialzustand angesehen werden darf.

Der Vergleich der Resonanzkurven von Cu(111) und Ni(111) zeigt, daß bei Ni (i) die Resonanzüberhöhung deutlich kleiner ausfällt, (ii) die Resonanz breiter ist und (iii) unterhalb der Resonanz die Intensität in C (Emission aus $n=1$) größer ist als in B (Emission aus dem Oberflächenzustand). Der Grund

für diese Beobachtungen liegt darin, daß bei $k_{\perp} = 0$

a) der Oberflächenzustand bei Ni(111) eine deutlich größere energetische Breite besitzt als bei Cu(111);

b) an der Ni(111)- Oberfläche bis E_F besetzte Volumenzustände existieren, die als Anfangszustände schon bei kleinerer Photonenenergie zur Verfügung stehen; bei Cu(111) liegt der Oberflächenzustand im Bereich der Volumenbandlücke etwa 0.37 eV oberhalb des L_2' - Punktes, so daß direkte Anregung aus Volumenzuständen ins Minimum der Parabel des Bildladungszustandes nicht möglich war ($h\nu > 4.83$ eV).

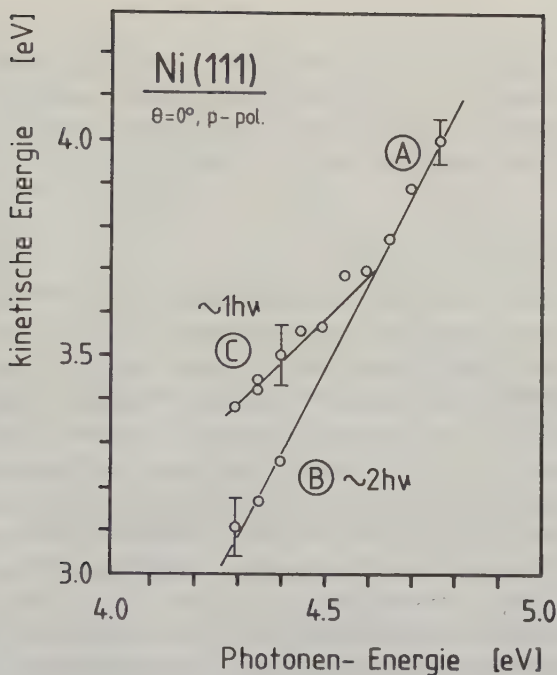
Da die Resonanzkurve an der Ni- Oberfläche nicht weit genug über das Maximum hinaus verfolgt werden konnte, ist die Breite der Resonanz nicht angebar.

VI.4. Abhängigkeit der kinetischen Energien von der Photonenenergie

Bei Ni(111) haben wir in den Zweiphotonen- EDCs in der Resonanz die Struktur **A** und bei kleineren Photonenenergien die Aufspaltung in **B** und **C** beobachtet. Die zugehörigen kinetischen Energien der Photoelektronen sind in der Figur 6.4. über der Photonenenergie aufgetragen. Die im Vergleich zu den Cu- Daten größeren Fehlergrenzen resultieren aus den experimentellen Schwierigkeiten, die bei Ni(111) in der Reproduzierbarkeit und zeitlichen Konstanz der Austrittsarbeit lagen.

1.)

Bei $h\nu_{\text{res}} = 4.69$ eV wurde die Resonanz beobachtet. Für die zugehörige Struktur A dient der $n=1$ - Bildpotentialzustand als reeller Zwischenzustand. Aus $h\nu_{\text{res}}$ und der entsprechenden kinetischen Energie von **A** kann wieder die Bindungsenergie des



Figur 6.4.: Die kinetischen Energien der bei Ni(111) beobachteten Strukturen A, B und C in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie.

$n=1$ - Zustandes bestimmt werden:

$$E_B(n=1) = E_{vac} - 0.81 \pm 0.05 \text{ eV} \quad (6.2.).$$

Innerhalb seiner Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit dem überein, der in Gl. (6.1.) aus der Bindungsenergie des Oberflächenzustandes, der Austrittsarbeit und der Resonanzphotonenenergie zu $0.83 \pm 0.05 \text{ eV}$ angegeben wurde.

2.)

Das Verhalten eines festen Anfangszustandes zeigt die Struktur B: Die Meßwerte können mit einer $2h\nu$ - Geraden angenähert werden, und man berechnet (analog wie bei Cu(111)) mit der Austrittsarbeit $\phi=5.25\pm0.05\text{eV}$ die Bindungsenergie zu

$$E_{\text{B}}(B) = E_{\text{F}} - 0.27\pm0.05\text{eV} \quad (6.3.),$$

Mit 1PPE haben wir den Oberflächenzustand bei Ni(111) mit derselben Bindungsenergie ausgemessen (/31/ und Tabelle 5.1.), so daß B dem 2PPE- Signal aus diesem Oberflächenzustand bei $k_{\parallel}=0$ entspricht (geringe Beiträge von festen Anfangszuständen des Volumens können nicht ausgeschlossen werden). Ähnlich wie bei Cu(111) kann aus der Übereinstimmung der Bindungsenergien aus 1- und 2PPE geschlossen werden, daß die Laserbestrahlung zu keinen meßbaren elektronischen Störeffekten an der Oberfläche führt, also auch keine größere Elektron- Loch- Wechselwirkung durch Erzeugung höherer Lochdichten hervorruft als die 1PPE. Auch bei Ni(111) sind in der Zweiphotonenanregung Endzustände oberhalb des L_{I} - Punktes erreichbar (siehe Figur 6.1.). Ebenso hat unterhalb der Resonanz die zweistufige Anregung wahrscheinlich über evaneszente Zwischenzustände in der Volumenbandlücke stattgefunden.

Oberhalb der Resonanz konnte B nicht wie bei Cu(111) weiter verfolgt werden, weil die mit unserem Farbstofflaser verfügbare Photonenenergie maximal 4.76eV betrug.

3.)

Die Struktur C läßt sich wieder als Emission aus dem $n=1$ - Bildpotentialzustand als energetisch festem Zwischenzustand verstehen, die zugehörigen Meßpunkte sind jedoch wegen der Überlagerung mit B mit einem großen Fehler behaftet ($\Delta E = \pm 0.1\text{eV}$). Die versuchsweise Bestimmung der Bindungsenergie von $n=1$ aus der angenäherten $1h\nu$ - Geraden ergibt auch nur $E_{\text{B}}(n=1) = E_{\text{vac}} - 0.9\pm0.1\text{eV}$ in mäßiger Übereinstimmung mit (6.1.) und (6.2.). In der späteren Diskussion der Bindungsenergien soll dieser Wert deshalb unberücksichtigt bleiben.

In dem entsprechenden Energiebereich unterhalb der Resonanz kann Anregung in den $n=1$ - Zustand von Anfangszuständen der Oberfläche und des Volumens stattfinden: Bei Ni(111) hat der Oberflächenzustand selbst eine größere energetische Breite als bei Cu(111) und reicht bei $k_{\parallel}=0$ bis ans Fermi-niveau /31/, /33/. Dieses äußert sich in den 2PPE- Spektren darin, daß B und C nicht als einzelne Strukturen deutlich getrennt werden können. Außerdem sind volumenartige Anfangszustände bei Ni(111) bis E_F besetzt. Beide Beiträge zur Anregung in den $n=1$ - Zustand führen in der Resonanzkurve aus Abb. 6.3. dazu, daß zu kleinen Photonenenergien die Intensität schwächer abfällt als bei Cu(111).

VI.5. Die Bindungsenergie des $n=1$ - Bildpotentialzustandes an Ni(111)

Aus den Messungen an Ni(111) ergeben sich drei Möglichkeiten, die Bindungsenergie von $n=1$ zu bestimmen. Das Energieverhalten der Struktur C lieferte einen zu ungenauen Wert. Die Gleichungen (6.1.) (aus der kinetischen Energie von A) und (6.2.) (aus dem energetischen Abstand vom Oberflächenzustand zum Bildpotentialzustand) erhält man den Mittelwert

$$E_B(n=1) = 0.82 \pm 0.05 \text{ eV}$$

(6.4.).

Mit $E_B = 0.83 \pm 0.03 \text{ eV}$ ($0.82 \pm 0.05 \text{ eV}$) bei Cu(111) (Ni(111)) liefert die Methode der 2PPE für die $n=1$ - Bildpotentialzustände Bindungsenergien, die nahe bei dem Wert $1/16 \text{ Ry} = 0.85 \text{ eV}$ liegen, der vom stark vereinfachten wasserstoffähnlichen Modell vorhergesagt wird. Der Einfluß möglicher Elektron- Loch- Wechselwirkung auf diese Ergebnisse sowie weitere Störeinflüsse wurden bereits diskutiert und konnten im Rahmen der

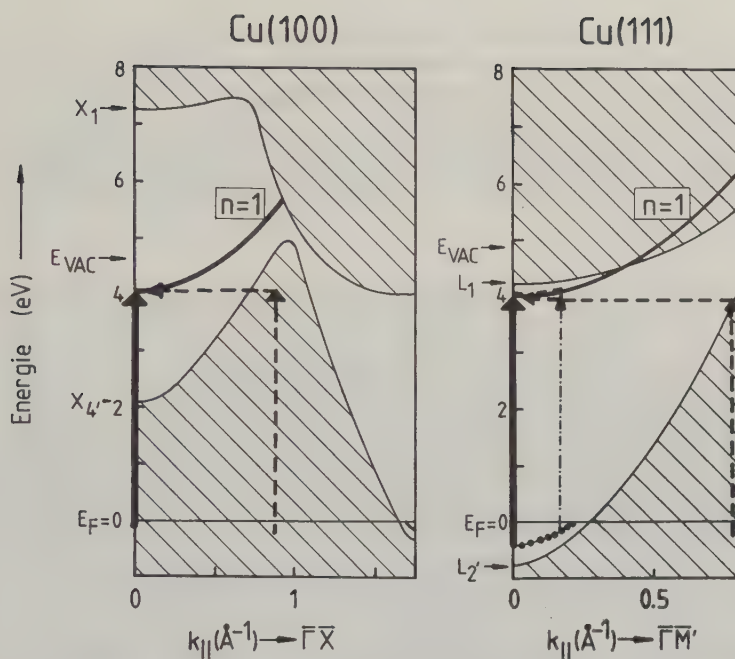
angegebenen Fehlergrenzen experimentell ausgeschlossen werden. Einen vergleichbaren Wert von $E_{\text{B}}(n=1) = -0.77 \pm 0.03 \text{ eV}$ hat K.Giesen mit derselben Methode der 2PPE an Ag(111) erhalten /23/, /78/. Er hat neben dem $n=1$ - Zustand auch $n=2$ und $n=3$ direkt in den Spektren beobachtet (wegen der kleineren Austrittsarbeit und geringeren Bindungsenergie des Oberflächenzustandes konnte in beide resonanzartig angeregt werden). Die entsprechenden Bindungsenergien lagen bei -0.23 und -0.10 eV , was mit dem Wasserstoffmodell ebenfalls verträglich ist. Aus diesen Gründen soll ein Vergleich mit weiteren Modellen, die eine E_{B} - Abhängigkeit von Kristalleigenschaften wie Oberflächenkorrugation oder Lage des Vakuumniveaus in der Bandlücke postulieren, erst geführt werden, nachdem in den nächsten Kapiteln die Daten an der andersartigen Cu(100)- Oberfläche dargestellt wurden.

VII. 2PPE von Cu(100) und Interpretation der Ergebnisse

VII.1. Anregungsprozesse für 2PPE an Cu(100)

An den (111)- Oberflächen dienen die nahe E_{F} gelegenen Oberflächenzustände als Anfangszustände zur Resonanzanregung in die Bildpotentialzustände. Bei Cu(100) existiert ein solcher Oberflächenzustand bei $k_{\parallel}=0$ nicht. Die damit veränderten Anregungsbedingungen sollen anhand der in Abbildung 7.1. dargestellten Oberflächenbandstruktur diskutiert werden (Cu(111) ist zum Vergleich mit abgebildet).

In der Zweiphotonenanregung an der Cu(100)- Oberfläche kann der erste Anregungsschritt nur von **volumenartigen Anfangszuständen** aus erfolgen. Unterhalb E_{F} existiert dafür ein Konti-



Figur 7.1.: Ausschnitte aus den Oberflächenbandstrukturen von Cu(100) und Cu(111) /10/ mit $n=1$ - Bildpotentialzustand /10/, Vakuumniveau und Oberflächenzustand nach Tab.4.3. Bei Cu(100) kann keine resonante Anregung von Oberflächenzuständen stattfinden.

num an Zuständen, das bei $k_{||}=0$ bis hinab zu etwa 2eV unterhalb E_F aus der Projektion des Δ_1 - Bandes auf die Oberflächen- Brillouinzone resultiert.

Der Überlapp dieser Volumenzustände mit den Bildpotentialzuständen als Zwischenzuständen wird deutlich kleiner sein als der der Oberflächenzustände an den (111)- Oberflächen. Die Bildpotentialzustände können damit wesentlich weniger effektiv besetzt werden als in der Resonanzanregung bei den (111)-

Flächen. Bei Cu(100) kann Resonanz auch nicht dadurch hergestellt werden, daß von Anfangszuständen der d- Bänder mit hoher Zustandsdichte aus angeregt wird; hierfür wären etwa 6eV Photonenenergie erforderlich, die mit unserem Farbstofflaser nicht erreichbar sind. Außerdem wäre schon starke 1PPE aufgetreten ($h\nu > \phi$).

Bei Verwendung p- polarisierten Lichtes erlauben die optischen Auswahlregeln eine **direkte Anregung** in die Parabel der Bildpotentialzustände (ebenfalls Δ_1 - Symmetrie). Wegen der energetischen Kopplung der Bildpotentialzustände an das Vakuumniveau ($E_{vac} = E_F + 4.63\text{eV}$) wird für den ersten Anregungsschritt eine Photonenenergie $h\nu > 4\text{eV}$ erforderlich sein, wenn für den $n=1$ - Zustand die aus inversen Photoemissionsdaten vorliegende Bindungsenergie $E(n=1) = E_{vac} - 0.6 \pm 0.2\text{eV}$ angenommen wird. Für eine Anregung bei $k_{||} > 0$ ist eine größere Photonenenergie notwendig, bei $h\nu > \phi$ setzt dann aber 1PPE ein.

Bei Vergleich der Energiediagramme in Abb. 7.1. fällt auf, daß bei $k_{||} = 0$ bei Cu(100) das Vakuumniveau in Nähe der Bandlückenmitte liegt. Bei Cu(111) existieren bei E_{vac} bereits die Leitungsbander oberhalb der Bandlücke. Bei $k_{||} > 0.5\text{\AA}^{-1}$ gibt es an der (100)- Oberfläche bei 0.6eV unterhalb E_{vac} leere volumenartige Zustände. Die hierher angeregten Elektronen können wieder in die Bildpotentialzustände gestreut werden, was zu Prozessen der **indirekten Anregung** führt.

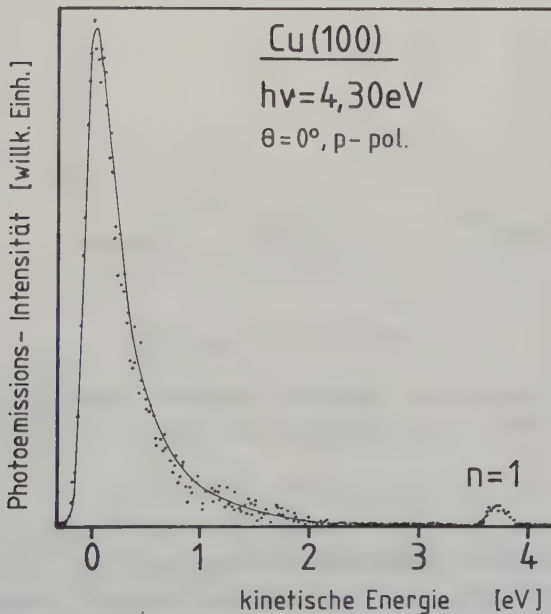
Oberhalb des Fermi-niveaus existieren an der (100)- Oberfläche auch bei $k_{||} = 0$ unbesetzte elektronische Zustände bis X_4 . Sie können Endzustände darstellen für strahlende Rekombination von Elektronen aus den Bildpotentialzuständen. Dadurch kann die Lebensdauer der Elektronen in den Zwischenzuständen verkleinert werden, so daß für den zweiten Anregungsschritt insgesamt weniger Elektronen zur Verfügung stehen als an den (111)- Oberflächen.

VII.2. Energieverteilungskurven der 2PPE von Cu(100)

In der 2PPE von Cu(100) wurden die Energieverteilungskurven unter denselben Bedingungen aufgenommen wie an den $\langle 111 \rangle$ -Flächen. Der Nullpunkt auf der Energieskala wurde wieder mit Hilfe der 1PPE festgelegt.

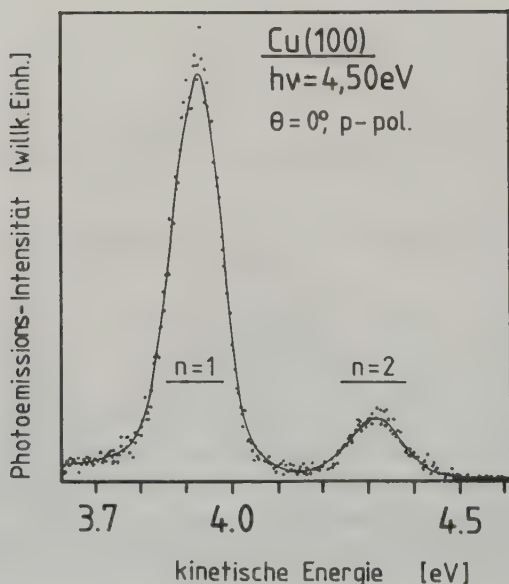
VII.2.1. 2PPE in Normalenemission

Oberhalb etwa 4eV Photonenenergie sollte bei Cu(100) in Normalenrichtung Zweiphotonenanregung über den Bildpotentialzustand als Zwischenzustand möglich sein. Die Abbildung 7.2. zeigt eine Zweiphotonen-EDC, die bei $h\nu=4.3\text{eV}$ mit p-polarisiertem Licht und 150meV Analysatorauflösung gemessen wurde.



Figur 7.2.: Energieverteilung der 2PPE von Cu(100) in Normalenrichtung bei 4.30eV Photonenenergie.

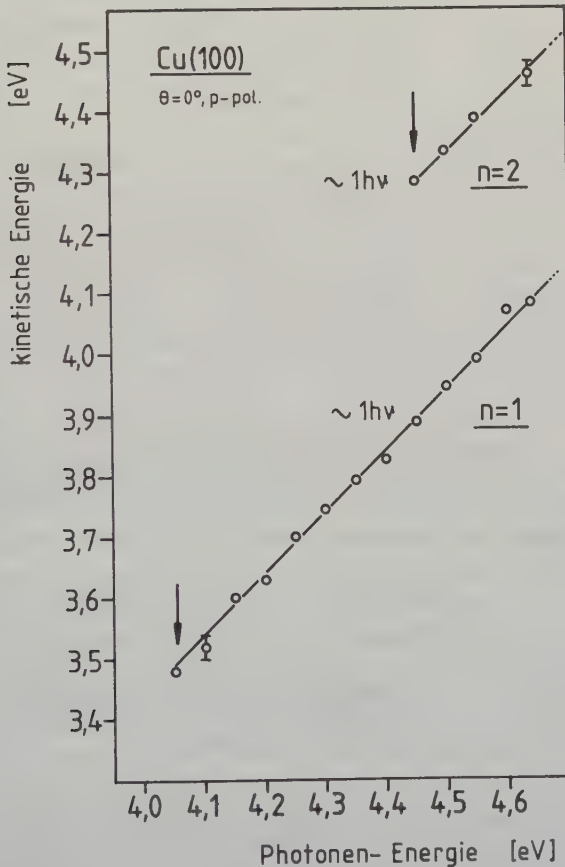
Neben der starken Emission bei 0eV kinetischer Energie ist nur eine weitere kleine Struktur bei $E_{kin} \approx 3.7\text{eV}$ zu beobachten. Sie entspricht der Emission aus dem $n=1$ - Bildpotentialzustand. In Übereinstimmung mit den optischen Auswahlregeln wird $n=1$ - Emission nur in p- Polarisation beobachtet (Δ , - Δ , - Übergang im ersten Anregungsschritt). Bei Verwendung von s- polarisiertem Licht fehlt der $n=1$ - Beitrag vollständig.



Figur 7.3.: Ausschnitt aus der Energieverteilungskurve der 2PPE von Cu(100) in Normalenrichtung bei 4.50eV Photonenenergie.

Das Spektrum in Figur 7.2. zeigt für die Emission aus dem $n=1$ - Zustand ein günstiges Verhältnis von Signal zu Untergrund. Dadurch war es möglich, diesen interessanten Bereich mit verbesserter Statistik und unterschiedlichen Photonenenergien zu untersuchen. In der Abbildung 7.3. wird ein entsprechendes Spektrum bei $h\nu=4.5\text{eV}$ dargestellt, für das

ca. 3×10^5 Laserpulse verwendet wurden. Neben der Emission aus $n=1$ wird eine zweite deutliche Struktur beobachtet, die etwa 0.4 eV größere kinetische Energie zeigt. Um sicherzustellen, daß die niederenergetische Struktur dem $n=1$ - Zustand und die höherenergetische $n=2$ zugeordnet werden können, haben wir die kinetischen Energien in Abhängigkeit von der Photonenenergie untersucht und daraus die Bindungsenergien bestimmt.



Figur 7.4.: Die kinetischen Energien der bei Cu(100) in Normalenemission beobachteten Strukturen in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

In der Abbildung 7.4. sind die kinetischen Energien der beiden Strukturen über der Photonenenergie aufgetragen. Die energetischen Positionen konnten mit $\pm 30\text{meV}$ Genauigkeit festgestellt werden. Beide Strukturen verschieben sich mit der einfachen Differenz der Photonenenergien. Die Anpassung an die $1h\nu$ -Geraden liefert die Bindungsenergien für die energetisch festen Zwischenzustände:

$$E_{\text{B}}(n=1) = E_{\text{vac}} - 0.57 \pm 0.02\text{eV} : \quad \underline{n=1} \quad (7.1.)$$

$$E_{\text{B}}(n=2) = E_{\text{vac}} - 0.18 \pm 0.02\text{eV} : \quad \underline{n=2} \quad (7.2.)$$

Beide Strukturen sind also als Emission aus den Bildpotentialzuständen $n=1$ und $n=2$ zu verstehen. Die in Abbildung 7.4. mit einem Pfeil gekennzeichneten Schwellenenergien für Anregung in diese Zustände aus Anfangszuständen bei E_F berechnen sich aus der Austrittsarbeit $\phi=4.63\text{eV}$ und den Bindungsenergien von -0.57 (-0.18)eV. Sie werden durch das Verschwinden der entsprechenden Strukturen bei kleineren $h\nu$ experimentell bestätigt.

In dem vereinfachten wasserstoffähnlichen Modell wären Bindungsenergien von $E_{\text{B}}(n=1(2)) = E_{\text{vac}} - 0.85(0.21)\text{eV}$ zu erwarten gewesen. Während die Ergebnisse der $\langle 111 \rangle$ -Flächen von Cu und Ni den erwarteten Wert für $n=1$ gut bestätigen, weicht der hier bei Cu(100) gemessene stark davon ab. K.Giesen hat bei Ag(100) mit derselben Methode zu Cu(100) vergleichbare Werte von $0.53(0.16)\text{eV}$ für $n=1(n=2)$ gemessen /23/. In einem späteren Kapitel sollen diese flächenabhängigen Bindungsenergien in verschiedenen Modellen diskutiert werden.

Für Abbildung 7.4. wurden Photonenenergien bis zur Austrittsarbeit verwendet. Im Prinzip können damit Anregungen bis $n \rightarrow \infty$ stattfinden. Zustände $n > 2$ sind unseren Messungen jedoch nicht nachzuweisen, weil zum einen der energetische Abstand kleiner wird als die Analysatorauflösung, zum anderen die zugehörigen Photoemissionsintensitäten weiter zurückgehen werden. Mit der Methode der inversen Photoemission hat man in allen Messungen

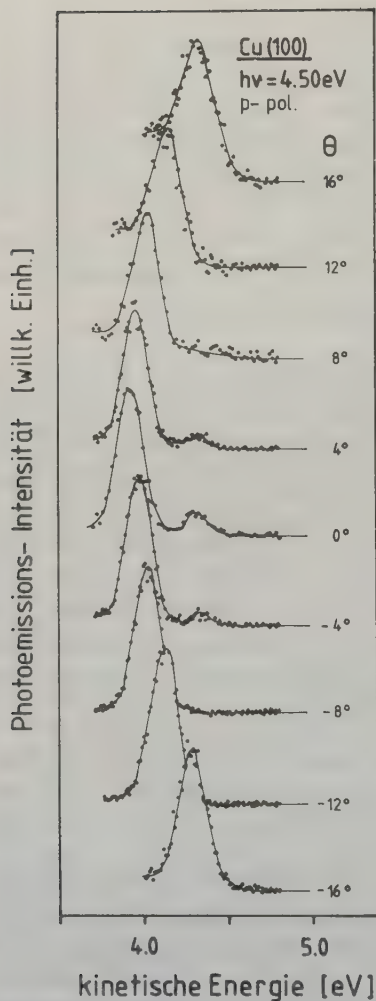
bislang nur den $n=1$ - Zustand beobachtet.

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Anregungsprozesse diskutiert, die zu einer Besetzung der Bildpotentialzustände bei Cu(100) beitragen. Das Fehlen von Oberflächenzuständen als Anfangszuständen ließ eine geringere Photoemissionsintensität als bei den $\langle 111 \rangle$ - Flächen in Resonanz erwarten. Dieses Verhalten wurde im Experiment beobachtet. Der flache Verlauf der Zustandsdichte oberhalb der d- Bänder bis E_F /61/ ist dafür verantwortlich, daß bei Variation der Photonenenergie eine konstante Intensität in der $n=1$ - Emission auftrat.

Auch bei Ni(111) sind die Anfangszustände bis E_F besetzt (Fig. 6.1.). Unterhalb der Resonanz hatten wir dort aber eine weitere Abnahme der Emissionsintensität beobachtet, wofür die große Halbwertsbreite des Oberflächenzustandes verantwortlich war. Der Vergleich dieser Ergebnisse zeigt, daß bei Ni(111) die volumenartigen Anfangszustände nur einen geringen Beitrag zur Besetzung des $n=1$ - Zustandes lieferten. Ob aber bei Cu(100) direkte Anregung aus den Anfangszuständen des Volumens oder indirekte durch Streuung aus angeregten Leitungsbandzuständen überwiegt, kann anhand der vorliegenden Meßergebnisse nicht entschieden werden.

VII.2.2. Dispersion des $n=1$ - Zustandes

Bei den $\langle 111 \rangle$ - Flächen von Cu und Ni konnte die parabelförmige Dispersion der Bildladungszustände nicht ausgemessen werden, weil in den EDCs die entsprechenden Strukturen außerhalb der Resonanz zu geringe Intensität zeigten bzw. nicht angeregt werden konnten. Bei Cu(100) treten $n=1$ und $n=2$ auch ohne Resonanz deutlich in den Spektren hervor. Winkelaufgelöste Messungen in Nichtnormalenrichtungen waren möglich, weil die Anfangszustände im entsprechenden Bereich der Oberflächenbrillouinzone unterhalb E_F für direkte Anregung existieren und in ihren Zustandsdichten keine Strukturen zeigen /61/.



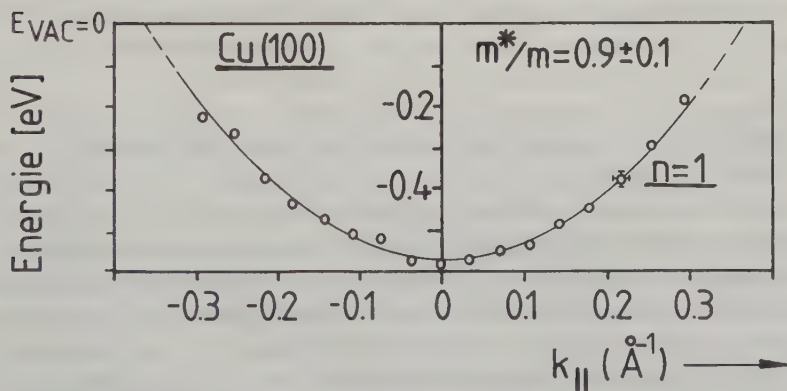
Figur 7.5.:

Energieverteilungskurven der 2PPE über $n=1$ und $n=2$ an Cu(100) in $\overline{\Gamma X}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone bei 4.50 eV Photonenenergie.

Die Abbildung 7.5. zeigt die Strukturen für $n=1$ und $n=2$ bei $h\nu = 4.50\text{ eV}$ Photonenenergie unter verschiedenen Emissionswinkeln. Dabei wurde die Probe vor dem Analysator polar in $\overline{\Gamma X}$ -Richtung der Oberflächen- Brillouinzone gedreht (leider konnte die Probe vor dem Analysator nicht azimuthal feinjustiert werden, so daß $\pm 10^\circ$ Abweichung zur $\overline{\Gamma X}$ -Richtung auftraten). Die Winkelauflösung war besser als $\pm 2^\circ$, die Energieauflösung betrug 150 meV.

Die Emission aus dem $n=1$ -Zustand zeigt ein deutliches **Dispersionsverhalten**, das um die Normalenrichtung symmetrisch ist. Der $n=2$ -Zustand kann nur über $\pm 4^\circ$ verfolgt werden. Außerhalb dieses Bereiches konnte bei der verwendeten Photonenenergie keine Anregung nach $n=2$ mehr stattfinden. Aufgrund des klei-

nen Winkelbereiches von $\pm 4^\circ$ und der Winkelunschärfe des Analysators von $\pm 2^\circ$ ist es nicht möglich, hieraus die Dispersion des $n=2$ - Zustandes quantitativ abzuschätzen. Für $n=1$ kann mithilfe der Gleichung (3.8.) aus der kinetischen Energie und dem entsprechenden Detektionswinkel der zugehörige $k_{||}$ - Wert des Zwischenzustandes berechnet werden, der beim Photoemissionsprozeß erhalten bleibt. Die zugehörige Bindungsenergie erhält man aus $E_{k_{||n}} - h\nu$. Die resultierenden $E(k_{||})$ - Werte sind in der Abbildung 7.6. dargestellt. Die eingezeichneten Fehlergrenzen folgen aus der Genauigkeit, mit der die kinetische Energie und der Emissionswinkel festgestellt werden konnten.



Figur 7.6.: Dispersion des $n=1$ - Bildpotentialzustandes an $\text{Cu}(100)$.

Für den $n=1$ - Zustand kann an die Meßpunkte ein **parabelförmiges Band** angepaßt werden, wie es für die Bildpotentialzustände zu erwarten ist (vergl. Kap. II.1.). Beim $n=2$ - Zustand ist eine solche Anpassung nicht sinnvoll (s.o.).

Bei der Bindungsenergie von $E_{\text{B}}(n=1, k_{||}=0) = E_{\text{vac}} - 0.57 \text{ eV}$ liefert Ausgleichsrechnung als Parabelparameter die **effektive**

Masse

$$m^*/m = 0.9 \pm 0.09$$

(7.3.)

für die freie Bewegung der Elektronen parallel zur Oberfläche. Damit ist der $n=1$ - Zustand vollständig charakterisiert.

Neuere Messungen mit inverser Photoemission ergeben bei Cu(100) $m^*/m=0.98 \pm 0.05$, während ältere Messungen $1.2 \pm 0.2 \pm 0.47$ lieferten. Mögliche Abweichung von $m^*=m$ sollen im Rahmen der späteren Diskussion untersucht werden.

Die in der Abbildung 7.5. dargestellten Spektren zeigen keine Änderung der Intensität in Abhängigkeit vom Emissionswinkel. Würde nur direkte Anregung aus besetzten Volumenzuständen nach $n=1$ stattfinden, dann sollten die Spektren die Abnahme der lokalen Zustandsdichte mit $k_{||}$ wiedergeben:

$$D(E, k_{||}) \sim (dE(n=1, k_{||}) / dk_{||})^{-1} \sim 1/k_{||} \quad (7.4.).$$

Tatsächlich wird dieses Verhalten im Experiment nicht beobachtet. Berücksichtigt man indirekte Anregung nach $n=1$ durch Streuung von Elektronen aus Volumen- Leitungsbändern, so wird diese Streuung unwahrscheinlicher, wenn große k - Vektoren übertragen werden müssen. Da nach Abbildung 7.1. die Streuung aus erreichbaren Volumenzuständen nach $k_{||}=0$ den größten k - Übertrag erfordert, wird vornehmlich in die Zustände gestreut werden, die weiter von der Mitte der Brillouin- Zone entfernt liegen. Diese k - Abhängigkeit der indirekten Anregung kann dazu führen, daß der $n=1$ - Zustand unabhängig von $k_{||}$ annähernd gleichmäßig besetzt wird. Das beobachtete Verhalten zeigt außerdem, daß keine Thermalisierung der nach $n=1$ angeregten Elektronen stattgefunden hat, die zur Ausbildung eines Quasi- Fermi-niveaus im Bildpotentialzustand geführt hätte.

In den folgenden Kapiteln sollen die experimentell gefundenen Bindungsenergien für die (111)- Flächen von Cu und Ni sowie

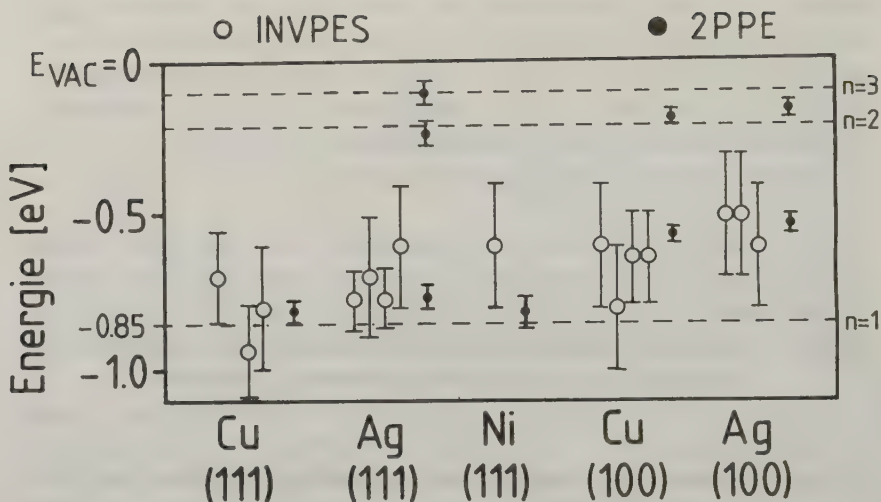
für die Cu(100)- Oberfläche mit theoretischen Modellen zur Beschreibung der Bildpotentialzustände verglichen werden. Ein angemessenes Modell muß die Übereinstimmung mit dem Wasserstoff- Wert an den (111)- Oberflächen und die deutliche Abweichung an der (100)- Fläche erklären.

VIII. Die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände an den (111)- und (100)- Flächen: Vergleiche

VIII.1. Ergebnisse der 2PPE und inversen Photoemission im Vergleich

In Kap. II. wurde eine vereinfachte physikalische Beschreibung der Bildpotentialzustände gegeben. Es wurde ein wasserstoff-ähnliches Modell vorgestellt, das Bindungsenergien lieferte, die in einer Rydbergserie mit $0.85\text{eV}/n^2$ gegen das Vakuumniveau konvergierten. Mit den experimentellen Ergebnissen der **inversen Photoemission** war es nicht sicher möglich, weitergehende Modelle zu bestätigen oder auszuschließen.

In den Kapiteln V., VI. und VII. wurde gezeigt, wie die Bindungsenergien bei Cu(111), Ni(111) und Cu(100) mithilfe der 2PPE um eine Größenordnung genauer gemessen werden können als mit der inversen Photoemission. K. Giesen hat mit 2PPE in derselben Apparatur die Bindungsenergien an Ag(111) und Ag(100) ermittelt /23/. In der Abbildung 8.1. wird eine frühere Darstellung der Bindungsenergien mit den von uns ermittelten Werten aktualisiert. Die Tabelle 8.1. faßt unsere Ergebnisse numerisch zusammen.



Figur 8.1.: Die mit 2PPE gewonnenen Bindungsenergien der Bildpotentialzustände im Vergleich mit den Daten der INVES aus Fig.2.3.; die aus dem Wasserstoff- ähnlichen Modell resultierenden Niveaus sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Während an den (111)- Oberflächen unabhängig von den untersuchten Materialien die Bindungsenergien kaum von den Werten des einfachen Wasserstoffmodells abweichen ($<10\%$), zeigen die $n=1$ - Zustände an den (100)- Flächen von Cu und Ag deutlich kleinere Werte (ca. 30% Abweichung). Die Ergebnisse für $n=2$ liegen wieder dichter an der Rydbergserie. Es ergibt sich bei den untersuchten Systemen eine Abhängigkeit von den Orientierungen der Oberflächen und nicht von der Art der Materialien.

$E_{\text{B}}(n)[\text{eV}]$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$m^*/m(n=1)$
H- Modell	0.85	0.21	0.09	1
Cu(111)	0.83 ± 0.03	---	---	---
Ni(111)	0.82 ± 0.05	---	---	---
Ag(111)	0.77 ± 0.03	0.23 ± 0.03	0.10 ± 0.03	1.30 ± 0.15
Cu(100)	0.57 ± 0.02	0.18 ± 0.02	---	0.90 ± 0.09
Ag(100)	0.53 ± 0.02	0.16 ± 0.02	---	1.15 ± 0.1

Tab. 8.1.: Die Bindungsenergien und effektiven Massen der in 2PPE beobachteten Bildpotentialzustände im Vergleich zum Wasserstoffmodell. Die Werte für Ag sind /23/ entnommen.

Damit werden physikalische Modelle zur Beschreibung der Bildpotentialzustände notwendig, die über das Wasserstoffmodell hinausgehen und diese signifikanten Ergebnisse erklären müssen. In der Literatur sind mehrere Ansätze vorgeschlagen worden, mögliche **Abweichungen von der Rydbergserie** zu erklären. Sie sollen im folgenden mit unseren Ergebnissen überprüft werden.

VIII.2. Das Korrugationsmodell

Die in den früheren Kapiteln eingeführte Terminologie ("n=1" bei $E_{\text{vac}} - 0.85 \text{ eV}$, "n=2" bei $E_{\text{vac}} - 0.21 \text{ eV}$, ...) ist an das Wasserstoffmodell angelehnt und zählt die Anzahl der Extrema der Wellenfunktionen außerhalb der Bildebene. Sie wurde von Garcia et al. bezweifelt /46/. Die Autoren bezeichnen den von

ihnen an der Ag(100)- Oberfläche (bei $E_{vac} = -0.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ und $m^*/m = 1.6 \pm 0.3$) beobachteten Bildpotentialzustand als $n=2$ - Zustand, dessen Bindungsenergie vom Wassertstoffwert (-0.21 eV) durch den Einfluß der Oberflächenkorrugation auf -0.6 eV erhöht wird.

Garcia et al. versuchen, das Problem der Wechselwirkung der Bildpotentialzustände mit der Oberfläche bei Bewegung der Elektronen in einer dazu parallelen Ebene störungstheoretisch zu behandeln. Das ist möglich, wenn der Korrugationsterm $E_{n,korr}$ in der Gesamtenergie

$$E(n, k_{||}) = E_{vac} - (0.85 \text{ eV}/n^2 + E_{n,korr} + \hbar^2 k_{||}^2 / 2m^*)$$

(8.1.)

klein ist gegen die kinetische Energie der Elektronen am Rand der Brillouinzone. Dazu schätzen sie in $(1,0)$ - Richtung beim reziproken Gittervektor der Korrugation

$$G(1,0) = 2\pi/a_s, \quad a_s = \text{OF-Gittervektor} \quad (8.2.)$$

die zugehörige kinetische Energie gegen das Matrixelement $|V_n|$ ab, das bei $G(1,0)/2$ mit der Existenz der Bandlücke zu der Abweichung vom Freien-Elektronen-Verhalten führt:

$$2|V_n| < \hbar^2 (G/2)^2 / 2m^* \quad (8.3.)$$

Nach Garcia liefert die Störungstheorie in 2. Ordnung

$$E_{n,korr} = 8m |V_n|^2 \hbar^2 G^2 \quad (8.4.)$$

und

$$m^*/m = (1 - 32m^2 |V_n|^2 / \hbar^4 G^4)^{-1} \quad (8.5.)$$

Die in der Originalarbeit angegebenen Zusammenhänge beeinhalten einen Fehlerfaktor 4 für (8.5.) ($/51/$, $/79/$), der

hier korrigiert ist. Über $|V_n|$ im Korrugationsterm wird die Bindungsenergie der Elektronen von der effektiven Masse abhängig:

$$E_n(n, k_1, =0) = -0.85\text{eV}/n^2 - (1-m/m^*)A/a_s^2 \quad (8.6.),$$

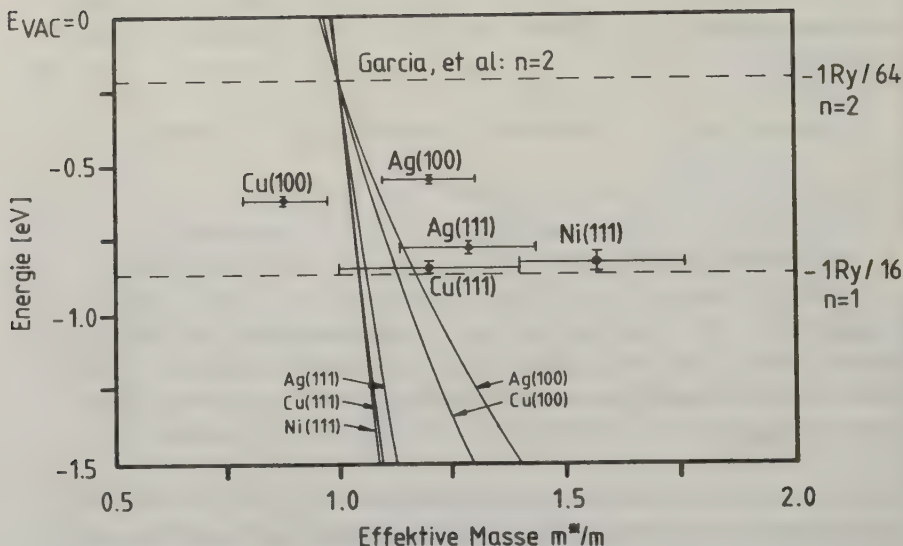
mit

$$A = \pi^2 \hbar^2 / m = 75.3\text{eV}\text{\AA}^2 \quad (8.7.)$$

(gegenüber /46/ korrigiert). Bei bekanntem m^*/m ist also in diesem Modell die Bindungsenergie berechenbar und mit den Meßwerten zu vergleichen. Insbesondere ist für $m^*=m$ keine Abweichung vom Wert des Wasserstoffmodells zu erwarten.

Garcia et al. erhalten an der Untergrenze ihres Wertes der effektiven Masse ($m^*/m=1.3$) eine Korrugationsenergie $E_{n,\text{korr}} = -0.4 \dots 0.5\text{eV}$. Bei der Bindungsenergie von -0.6eV schließen sie daraus, daß der beobachtete Zustand der $n=2$ - Zustand sein muß, was mit dem Faktor 4 als Fehler in (8.7.) konsistent ist. Bei dem korrigierten Wert für A ergibt sich aber eine Korrugationsenergie von etwa -1eV , was mit der Bindungsenergie nicht mehr verträglich ist.

Nicht zuletzt wegen des Fehlerfaktors 4 ist das Modell von Garcia in der Literatur stark bezweifelt worden (/11/, /63/). Insbesondere müßte durch den Korrugationseinfluß der $n=1$ -Zustand sehr viel tiefer unterhalb des Vakuumniveaus liegen. Mit der inversen Photoemission sind dort aber keine weiteren deutlichen Strukturen beobachtet worden. K.Giesen hat bei $\text{Ag}(111)$ und $\text{Ag}(100)$ eine Struktur in seinen Spektren gefunden, die auf einen Zwischenzustand bei $E_F+1.9\text{eV}$ schließen läßt /23/. Er konnte aber zeigen, daß dieser Zwischenzustand kein weiterer Bildpotentialzustand war. Bei $\text{Cu}(111)$, $\text{Ni}(111)$ und $\text{Cu}(100)$ wurden keine tieferliegenden Zustände in 2PPE beobachtet, so daß eine korrugationsbedingte starke Erhöhung der Bindungsenergie für $n=1$ - Zustände ausgeschlossen werden kann.



Figur 8.2.: Die Daten der 2PPE im Vergleich mit dem Korrugationsmodell /46/; für Cu(111) und Ni(111) wurden die effektiven Massen /10/ entnommen.

Mithilfe der 2PPE- Daten ist es möglich, den in (8.6.) postulierten Zusammenhang zwischen m^* und E_s quantitativ zu überprüfen. Dazu ist in der Abbildung 8.2. für die verschiedenen Oberflächengittervektoren der verwendeten Kristalloberflächen das in Abhängigkeit von m^*/m nach Garcia zu erwartende Verhalten der Bindungsenergie eingezeichnet (gem. Gl. (8.6.), siehe auch /79/). Dabei wurden für die Korrugation die folgenden Gittervektoren a_s verwendet:

$$a_s(100) = a_0, \quad a_s(111) = a_0 \cdot 6^{1/2}/4 \quad (8.8.),$$

wobei a_0 den Atomabstand im Volumen angibt (Ag: 4.0863Å, Cu: 3.6147Å, Ni: 3.5235Å).

Für die eingetragenen Meßwerte sind die effektiven Massen bei Cu(100), Ag(100) und Ag(111) in unserem Experiment bestimmt worden; bei Cu(111) und Ni(111) sind diese Daten von Goldmann und Mitarbeitern übernommen /10/, die z.B. bei Ag(111) denselben Wert wie wir erhalten haben.

Innerhalb der Fehlergrenzen liegen die experimentellen Werte nur bei Cu(111) auf den zugehörigen Kurven. Weder an den (111)- noch an den (100)- Flächen kann die postulierte starke Abhängigkeit der Bindungsenergie von der effektiven Masse beobachtet werden, auch wenn unsere "n=1"- Terminologie falsch sein sollte. Von den (111)- Flächen zeigt der für Ni(111) eingetragene Meßpunkt eine besonders drastische Abweichung vom Modellverhalten.

Bei gleicher effektiver Masse liegt nach dem Modell von Garcia der Bildpotentialzustand scheinbar dichter am Vakuumniveau, wenn man an demselben Material von (111) nach (100) übergeht. Bei Ag kann dieses Verhalten qualitativ beobachtet werden. Gemäß Gl. (8.2.) und (8.5.) dürfte nach Garcia ein solcher Fall aber gar nicht auftreten, weil beim Übergang von (111) auf (100) mit der Änderung von a_s auch gleichzeitig m^*/m erhöht wird.

An den (100)- Flächen sind nach (8.8.) die Korrugations-Gittervektoren größer als an den (111)- Oberflächen. Wegen Gleichung (8.5.) ist an den (100)- Flächen deshalb auch eine größere effektive Masse zu erwarten. Bei Cu und Ag wird auch dieses Verhalten nicht beobachtet. Insbesondere ist mit dem bei Cu(100) gemessenen Wert von $m^*/m=0.9$ nach Garcia eine "Bindungsenergie" von $E_{vac} + 0.58\text{eV}$ zu erwarten. Der Bildpotentialzustand müßte also deutlich oberhalb des Vakuumniveaus liegen und die in unseren Spektren beobachteten zwei Strukturen ($n=1$ und $n=2$) könnten mit diesem Modell überhaupt nicht erklärt werden.

Diese Vergleiche lassen den Schluß zu, daß das von Garcia und

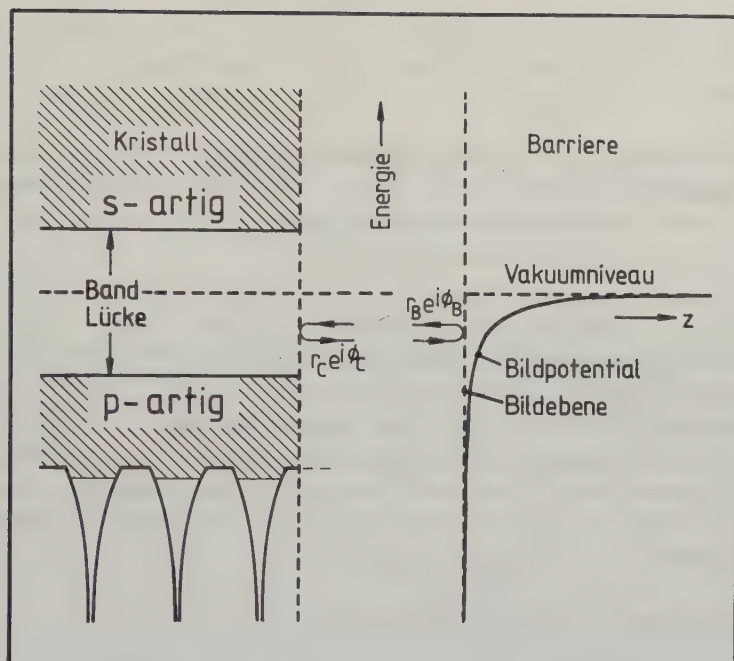
Mitarbeitern vorgeschlagene (korrigierte) Korrugationsmodell nicht in der Lage ist, die an den untersuchten Flächen beobachteten Bindungsenergien und effektiven Massen der Bildpotentialzustände konsistent zu erklären. Andere Autoren kommen zu dem Schluß, daß mit Oberflächenkorrugation nur sehr geringe Abweichungen der effektiven Masse von eins erklärt werden können (max. 5%: /63/ - /65/, s.u.).

VIII.3. Die Phasenanalyse

VIII.3.1. Vorstellung des Modells

Gegenüber dem vereinfachten Wasserstoffmodell wird in der Phasenanalyse an der Metalloberfläche die Existenz einer nur endlich breiten Energiebandlücke berücksichtigt, die nur in dem vorgegebenen Energieintervall zur Reflexion der Elektronen führt. Das singuläre Verhalten des Bildpotentials an der Oberfläche bleibt zunächst erhalten, wobei die Bildebene in endlichem Abstand vor der Oberfläche liegen kann, um Einflüsse der kristallspezifischen Elektronendichten zu berücksichtigen. Diese modifizierten Potentialverhältnisse sind in der Abb. 8.3. dargestellt.

Die grundlegenden Gedanken zur Phasenanalyse sind von Pendry und Gurman /66/, bzw. Echenique und Pendry /67/ und McRae /38/ entwickelt worden. Echenique und Pendry behandeln die Elektronen in Bildpotentialzuständen als ebene Wellen, die zwischen der Kristalloberfläche (C) und der Potentialbarriere (B) wiederholt reflektiert werden. Dabei geben r_c und r_b die entsprechenden Reflexionskoeffizienten an. Bei der Reflexion wird die Phasenänderung der Elektronen- Wellenfunktion durch ϕ_c und ϕ_b berücksichtigt. Die Amplituden der einmal am Kristall und an der Barriere reflektierten Wellen ergeben sich dann zu $r_c \exp(i\phi_c)$ und $r_b \exp(i\phi_b)$.



Figur 8.3.: Modellpotential für Phasenanalyse: Gebundene Zustände entstehen durch Vielfachreflexion zwischen Kristall (C) und Oberflächenbarriere (B) (aus /45/).

Summation über unendlichfache Reflexion liefert die Amplitude der stehenden Welle zu

$$1 / \{ 1 - r_B r_C \exp(i[\phi_B + \phi_C]) \} \quad (8.9.).$$

Gebundene Zustände entstehen, wenn in (8.9.) Pole auftreten. Als Bedingung für die Existenz eines Oberflächenzustandes erhält man also

$$r_B = r_C = 1 \quad (8.10.)$$

und

$$\phi_{\text{B}} + \phi_{\text{C}} = 2\pi n, \quad n=1,2,3,\dots \quad (8.11.).$$

Die Bedingung (8.10.) ist offensichtlich nur erfüllt, wenn die gebundenen Zustände in einer Bandlücke des Volumens ($r_{\text{C}}=1$) und unterhalb des Vakuumniveaus ($r_{\text{B}}=1$) liegen, damit die Elektronen nicht entweichen können.

Mit (8.11.) ist eine Quantisierungsbedingung für die Phasen gegeben. Echenique und Pendry unterscheiden zwischen "Kristall-induzierten" und "Potential-induzierten" Zuständen in Abhängigkeit davon, ob ϕ_{C} oder ϕ_{B} hauptsächlich zur Phasenänderung beiträgt. Das grundsätzliche Problem der Phasenanalyse besteht darin, daß weder ϕ_{B} noch ϕ_{C} genau bekannt sind, da die z -Abhängigkeit des Potentials nicht exakt angegeben werden kann.

Wenn der Verlauf des Bildpotentials

$$V_{\text{B}}(z) \sim -1/4z, \quad z > 0 \quad (8.12.)$$

bis zu $z=0$ in der rein Coulomb'schen Form fortgesetzt wird, kann ϕ_{B} nach McRae angegeben werden /38/, /68/:

$$\phi_{\text{B}} = \pi \{ [(3.4 \text{ eV} / (E_{\text{vac}} - E))^{1/2} - 1] \}; \quad E_{\text{vac}}, E \text{ in eV} \quad (8.13.).$$

Diese Näherung ist für Bildpotentialzustände nicht unvernünftig, da ihre Bindungsenergie ($E_{\text{vac}} - E < 0.85 \text{ eV}$) klein ist gegen die Energie des Vakuumniveaus (ca. 8 eV , relativ zum inneren Potential, an das der Verlauf des Bildpotentials angepaßt werden mußte).

Um ϕ_{C} abzuschätzen werden an den (100)- bzw. (111)-Oberflächen die $(X_{\text{A}} - X_{\text{T}})$ - bzw. $(L_{\text{Z}} - L_{\text{T}})$ - Bandlücken als "Shockley-invertiertes Gap" behandelt, d.h. man betrachtet fast

freie Elektronen im Zweibändermodell, das s- artige Elektronen oberhalb und p- artige unterhalb der Bandlücke annimmt. In /66/ wird gezeigt, daß ϕ_c dann von der Unter- bis zur Oberkante der Bandlücke zwischen 0 und π variiert:

$$\begin{aligned} 0: & \text{ an der Unterkante der Bandlücke} \\ \phi_c = & \hspace{15em} (8.14.) \\ \pi: & \text{ an deren Oberkante.} \end{aligned}$$

McRae hat den Einfluß von ϕ_c auf den Wert der Bindungsenergie von Elektronen im Bildpotentialzustand mit ϕ_b aus (8.13.) untersucht /38/. Dabei wurde ϕ_c im Bereich der Rydbergserie als konstant angenommen, was mit entsprechender Energievariation von 0.85eV in einer Bandlücke von etwa 5eV Breite gerechtfertigt erscheint. Durch Einführung eines Quantendefektparameters a erhielt er

$$E(n, k_{\parallel}) = E_{vac} - E_B(n) + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^* \quad (8.15.)$$

$$E_B(n) = (0.85\text{eV}) / (n+a)^2, \quad n=1,2,3,\dots \quad (8.16.),$$

$$a = (1 - \phi_c/\pi)/2 \quad (8.17.).$$

Mit diesen Zusammenhängen wird die Bindungsenergie eines Bildpotentialzustandes relativ zum Vakuumniveau über ϕ_c davon abhängig, wo das Vakuumniveau (und damit der Bildpotentialzustand selbst) innerhalb der Bandlücke liegt. An der Oberkante ($\phi_c=\pi$) verschwindet der Korrekturparameter a , während an der Unterkante ($\phi_c=0$) $a=1/2$ wird und ein eventueller $n=1$ - Zustand nur noch 0.38eV Bindungsenergie haben kann. Innerhalb der Bandlücke wurde der Verlauf von ϕ_c von N.V.Smith weiter untersucht /45/. Als zusätzliche Eingabeparameter benutzt Smith für seine Rechnungen

- a) die energetische Lage und Breite der Bandlücke,
- b) die energetische Lage des Vakuumniveaus,

c) den Bildebenenabstand vor der obersten Atomlage.

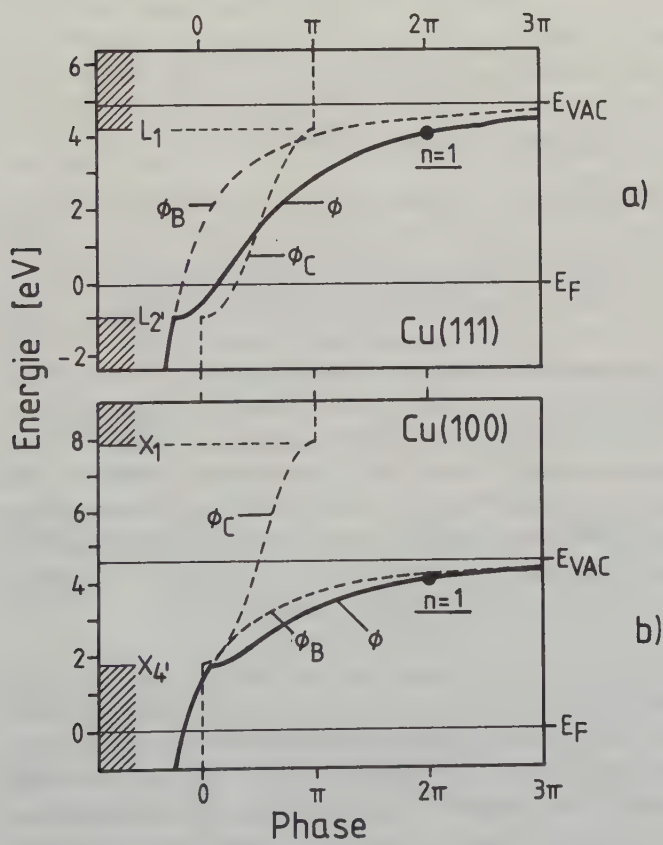
Für a) und b) können die numerischen Werte von Experimenten und Bandstrukturechnungen genommen werden. Für den Bildebenenabstand untersucht Smith die Fälle: Bildebene in der obersten Atomlage und bei $1/2$ Netzebenenabstand davor.

Für Cu(111) zeigt die Abbildung 8.4.a) die von Smith berechnete Energieabhängigkeit von ϕ_c für den Fall, daß die Bildebene bei $1/2$ Netzebenenabstand vor der Oberfläche liegt. Der zusätzlich mit (8.13.) gegebene Verlauf von $\phi_s + \phi_c$ ist ebenfalls eingezeichnet. Aus dieser Auftragung resultiert für den $n=1$ - Zustand ($\phi_s + \phi_c = 2\pi$) eine Bindungsenergie von 0.8eV unterhalb des Vakuumniveaus.

Prinzipiell kann die Lage der Bildebene vor der Oberfläche kein freier Parameter sein. Lang und Kohn haben gezeigt /43/, daß diese von der Elektronendichte im Kristall abhängig ist. Smith legt die Bildebene versuchsweise in die oberste Atomlage. Die Bindungsenergie des $n=1$ - Zustandes bleibt dabei mit 0.8eV unverändert. Für realistische Elektronendichten müßte die Bildebene nach Lang und Kohn aber in die andere Richtung verschoben werden ($<1\text{\AA}$)!

Smith bezieht sein Modell nicht nur auf Bildpotentialzustände. Aus seiner Phasenanalyse schließt er, daß auch tiefer liegende Oberflächenzustände in ihrer energetischen Lage von der Existenz des Bildpotentials beeinflusst werden. Bei sehr tief liegenden Zuständen werden an diesem Modell aber Änderungen notwendig, die die Anpassung des Bildpotentials an das innere Potential berücksichtigen und die Singularität in der Bildebene vermeiden. Um zu einer empirischen Beschreibung zu kommen, hat Smith die ihm vorliegenden experimentellen Daten zu Bindungsenergien von Oberflächenzuständen an Cu(100), Cu(110) und Cu(111) zusammengestellt und über $\phi_s = \phi_c - 2\pi n$ aufgetragen (ϕ_c ergibt sich aus der Energie der Zustände). Aus den experimentellen Daten leitet Smith so eine empirische

Kurve für $\phi_B(E)$ ab, die die vom reinen Zweibändermodell nicht erfaßten Kristalleigenschaften berücksichtigen soll (inneres Potential, d- Bänder).



Figur 8.4.: Die Phasen ϕ_C , ϕ_B und $\phi = \phi_B + \phi_C$ für Cu(111) und Cu(100) (nach /45/ und /1/).

VIII.3.2. Ergebnisse der Phasenanalyse und 2PPE- Daten im kritischen Vergleich

Um mithilfe der Phasenanalyse die Bindungsenergie von Bildpotentialzuständen zu bestimmen, werden die Gleichungen (8.16.) und (8.17.) benötigt, die einen Zusammenhang zwischen E_b und ϕ_c herstellen. Dabei wird vor der Oberfläche das reine Bildpotential angenommen, wobei die Bildebene bei einem halben Netzebenenabstand vor der Oberfläche liegt. ϕ_c wird aus dem Zweibändermodell für fast freie Elektronen entnommen, für das Smith die Energieabhängigkeit angegeben hat.

An den (111)- Flächen von Cu und Ag liegt das Vakuumniveau an der Oberkante der Bandlücke ($k_{\perp}=0$; für Cu(111) vergl. Abb.5.1., bei Ag(111) sind die Verhältnisse äquivalent $/10/$). Dasselbe gilt für die Serie der Bildpotentialzustände, deren energetischer Abstand zum Vakuumniveau gegen die Breite der Bandlücke in diesen Betrachtungen vernachlässigt werden kann. Aus der Abbildung 8.4.a) ergibt sich deshalb $\phi_c \approx \pi$ in der gesamten Serie, womit der Quantendefektparameter a in Gl.(7.15.) verschwindet. Für $n=1$ ($n=2$) sind deshalb die Bindungsenergien 0.85eV (0.21eV) unterhalb des Vakuumniveaus zu erwarten. Diese Werte können durch unsere experimentellen Daten gut bestätigt werden (vergl. Tabelle 8.1.). Die größten Abweichungen treten bei Ag(111) mit etwa 9% auf.

Würde man auch für Ni(111) denselben Verlauf von ϕ_c innerhalb der Bandlücke wie bei Cu(111) und Ag(111) annehmen, dann ergäbe sich mit der relativen Position des Vakuumniveaus (siehe Abb.6.1.) aus Abb.8.4.a) der Wert $\phi_c \approx 2\pi/3$. Für die Bindungsenergie erhielte man 0.62eV, was mit den von uns gemessenen 0.82 ± 0.05 eV nicht verträglich ist. Der Grund für die starke Abweichung im Vergleich zu Ag(111) und Cu(111) liegt wahrscheinlich darin, daß bei der Bestimmung von ϕ_c die Annahme des Zweibändermodells mit "Shockley- invertiertem Gap" bei Ni(111) nicht mehr gerechtfertigt ist: direkt unterhalb der Bandlücke liegen bereits d- artige Volumenzustände vor. Smith versucht in einer neueren Arbeit $/13/$, den im vorigen Kapitel

erwähnten empirischen Phasenverlauf von ϕ_s von der Cu- Oberfläche auf die Ni(111)- Oberfläche zu übertragen, um die Abweichungen vom reinen Modellverhalten zu berücksichtigen. Dadurch kommt er zwar auf 0.8eV Bindungsenergie, jedoch scheint diese Vorgehensweise durch die Nähe der d- Bänder zur Bandlücke bei Ni nicht gerechtfertigt zu sein (L_s - Punkt bei E_F -0.15eV /33/).

An den (100)- Flächen von Cu und Ag liegt das Vakuumniveau (und damit auch die Bildpotentialzustände) etwa in Bandlückenmitte (für Cu(100) vergl. Abb.7.1., bei Ag(100) sind die energetischen Verhältnisse äquivalent /10/). Damit ergibt sich aus der Abbildung 8.4.b) $\phi_c \approx \pi/2$ für beide Oberflächen. Die Bindungsenergien berechnen sich mit (8.16.) und (8.17.) zu 0.54 (0.17)eV für den $n=1$ ($n=2$) Zustand. Die Tabelle 8.2. zeigt diese Ergebnisse der Phasenanalyse und unsere Meßwerte im Vergleich.

Bindungsenergie [eV]		2PPE	Phasenmodell
Cu(111)	n=1:	0.83 $\pm$ 0.03	0.85
	n=2:	0.23 $\pm$ 0.03	0.21
Ag(111)	n=1:	0.77 $\pm$ 0.03	0.85
	n=2:	0.23 $\pm$ 0.03	0.21
Ni(111)	n=1:	0.82 $\pm$ 0.05	0.63 (0.8)
Cu(100)	n=1:	0.57 $\pm$ 0.02	0.54
	n=2:	0.18 $\pm$ 0.02	0.17
Ag(100)	n=1:	0.53 $\pm$ 0.02	0.54
	n=2:	0.16 $\pm$ 0.02	0.17

Tab. 8.2.: Die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände in 2PPE und Phasenanalyse; siehe Text.

Insgesamt zeigt sich, daß die Bindungsenergien an den Cu- und Ag- Oberflächen mit ihrer Oberflächenabhängigkeit durch das Phasenanalysemodell qualitativ verstanden werden können. Die ebenfalls gute quantitative Übereinstimmung darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß in der Phasenanalyse stark vereinfachte Modellannahmen enthalten sind, die einer physikalischen Überprüfung nicht standhalten (und zum Beispiel bei Anwendung auf Ni(111) zu falschen Ergebnissen führen):

- 1) Die Lage der Bildebene wurde auf $1/2$ Netzebenenabstand vor die oberste Atomlage gelegt.
- 2) Für den Verlauf des Potentials vor der Oberfläche wurde ein reines Coulombpotential verwendet.
- 3) Im Festkörper wurde ein Zweibändermodell für fast freie Elektronen angenommen, das oberhalb der Bandlücke s-artige und unterhalb p-artige Elektronen voraussetzt.
- 4) Die Reflexionskoeffizienten r_s und r_c wurden zu eins gesetzt, obwohl die Dämpfung der elektronischen Wellenfunktionen an den Bandkanten endlich bleibt (endliche Dämpfung ist mit geringer Eindringwahrscheinlichkeit der Elektronen in den Kristall verknüpft, die Streuung an Kristallelektronen ermöglicht und deshalb den Reflexionskoeffizienten vermindern kann /10/, /59/).

Aus diesen Gründen wurde auf eine (im Prinzip aus den Abbildungen 8.4. mögliche) genauere Bestimmung von ϕ_c bei den einzelnen Oberflächen verzichtet. Für die qualitative Beschreibung waren die benutzten Abschätzungen für ϕ_c ausreichend.

VIII.4. Weitere Modellansätze zur Beschreibung der Bildpotentialzustände

VIII.4.1. Veränderte Kristall- und Oberflächenpotentiale

Über das Phasenanalysemodell hinaus sind weitere Ansätze vorgeschlagen worden, die zu einer Beschreibung der Bildpotentialzustände in einem realistischeren Potentialsystem führen können:

1) Weinert und Mitarbeiter /63/ haben die Singularität des Bildpotentials in der Bildebene aufgehoben und eine **Plateau-Anpassung an das innere Potential** vorgenommen. Dieses Modell liefert bei Cu(111) und Cu(100) nur dann den Experimenten entsprechende Resultate für die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände, wenn stark unterschiedliche Bildebenenabstände angenommen werden (0.41Å bzw. 0.09Å vor der obersten Atomlage). LDA (Local Density Approximation)-Rechnungen von Lang und Kohn /43/ zeigen aber, daß der Bildebenenabstand nur von der Elektronendichte im Metall abhängt und bei Cu den Wert 0.85Å annimmt.

2) Hulbert und Mitarbeiter /50/ haben für kleine Abstände das **Oberflächenpotential bei Cu(100) selbstkonsistent mit LDA** berechnet. Hierbei wird für größere Abstände keine Annäherung an den Verlauf des Bildpotentials beobachtet und eine entsprechende Anpassung mußte **nachträglich eingeführt** werden. Dabei erhielten sie die experimentell beobachteten Bindungsenergien, wenn bei der Anpassung die Bildebene deutlich vor die Oberfläche positioniert wurde. Außerdem konnten sie zeigen, daß bei Cu(100) die effektive Masse der Bildpotentialzustände bei $m^*/m=1.0\pm5\%$ liegt und daß Oberflächenkorrugation zu keiner spürbaren Abweichung innerhalb dieser Grenzen führt, im Gegensatz zu Garcia's Korrugationsmodell.

3) Gies (/72/, /73/) hat im **Jellium-Modell** das Oberflächenpotential selbstkonsistent mit **NLDA** (Non Local Density

Approximation) berechnet. Durch Berücksichtigung der nichtlokalen Austauschwechselwirkung lieferte diese Methode das richtige **asymptotische Bildpotentialverhalten** für große Abstände vor der Oberfläche. Er weist darauf hin, daß sich bei den Elektronendichten von Cu und Ag zwei Effekte kompensieren, die im Jellium-Modell die Bindungsenergie möglicher Bildladungszustände beeinflussen: a) Die berechnete Position der Bildebene liegt vor der Oberfläche und führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie; b) die Beschränkung des Oberflächenpotentials durch das innere Potential hat eine Verkleinerung der Bindungsenergie zur Folge.

4) Umgekehrt haben Thörner und Borstel /71/ an der Cu(100)-Oberfläche **aus den Bindungsenergien** gut ausgemessener Oberflächenzustände (darunter auch die von uns untersuchten Bildpotentialzustände) **das Oberflächenpotential** im inversen Einstufenmodell der Photoemission **berechnet**. Für die Anpassung des Bildpotentials an das innere Potential von Cu wurde ein Polynom 3. Grades verwendet, dessen Parameter durch die vorliegenden experimentellen Daten in engen Grenzen gehalten werden konnten. Die Lage der Bildebene wurde daraus zu $0.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ vor der obersten Atomlage bestimmt.ist.

Insgesamt muß festgestellt werden, daß eine vollständig selbstkonsistente "first- principles- Rechnung" zur Beschreibung der Bildpotentialzustände aussteht, die keine stark vereinfachten Modellannahmen über das Potential vor der Oberfläche, die Lage der Bildebene oder über die Wellenfunktionen im Innern des Kristalls benötigt.

VIII.4.2. Effektive Massen

In unseren 2PPE- Experimenten konnten auch die effektiven Massen der Elektronen in den Bildpotentialzuständen bei Cu(100), Ag(100) und Ag(111) bestimmt werden. (siehe Tab.8.1.). Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen unsere Resultate mit Ergebnissen der inversen Photoemission überein

(Cu(100): /50/, Ag(100), Ag(111): /10/), wobei die 2PPE auch hier zu kleineren Fehlergrenzen führt. Werden Wechselwirkungen von Elektronen im Bildpotentialzustand mit der Unterlage vernachlässigt, dann wäre die effektive Masse $m^*/m=1$ zu erwarten. Für mögliche Abweichungen von diesem einfachen Modellverhalten sind mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden:

- 1) Von Garcia und Mitarbeitern wurde das Korrugationsmodell entwickelt, von dem aber in Kap. VIII.2. schon gezeigt wurde, daß der postulierte Zusammenhang zwischen effektiver Masse und Bindungsenergie mit den 2PPE-Daten experimentell widerlegt werden kann.
- 2) Echenique und Pendry /64/, /65/ haben Mehrteilcheneffekte von zusätzlichen Elektron-Loch-Wechselwirkungen untersucht. Dadurch könnte eine Erhöhung der effektiven Masse um 3% auftreten. Denselben Beitrag würden auch Plasmonenwechselwirkungen hervorrufen. Zu nur 0.1% haben die Autoren den Anteil von Elektron-Phonon-Wechselwirkung abgeschätzt. Insgesamt schließen sie daraus, daß die experimentell mit INVPES beobachteten (und von uns bestätigten) effektiven Massen in ihren deutlichen Abweichungen von $m^*/m=1$ vom theoretischen Standpunkt aus unverständlich sind.
- 3) Garrett und Smith schlagen vor, die effektiven Massen im Modell der Phasenanalyse zu erklären /13/. Dabei untersuchen sie die Phasen ϕ_c in Abhängigkeit von $k_{||}$ im reinen Zweibändermodell und finden bei numerischer Analyse Übereinstimmung mit den Daten aus 2PPE /69/. Es ist aber unsicher, ob die Modellannahmen bei $k_{||}>0$ gerechtfertigt sind /70/.

Insgesamt muß bei den effektiven Massen der Bildpotentialzustände festgestellt werden, daß eine gesicherte Theorie zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse noch fehlt.

VIII.4.3. Linienbreite der Bildpotentialzustände

In den 2PPE- Spektren wurde die Emission aus dem Bildpotentialzustand als scharfe Struktur beobachtet. Die Lebensdauersbreite konnte zu $\Delta E < 80 \text{ meV}$ abgeschätzt werden.

Da Bildpotentialzustände mit mehreren Å Abstand deutlich vor der Oberfläche lokalisiert sind, ist für sie die Wechselwirkung mit dem Kristall gering und es kann eine hohe Lebensdauer erwartet werden. Echenique und Mitarbeiter /42/ haben die Linienbreiten theoretisch abgeschätzt, die sich aus inelastischen Prozessen vor der Oberfläche ergeben. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß bei den Energien, wie sie in INVPES (und 2PPE) auftreten, nur Zerfall in erlaubte Volumenzustände und in Bildpotentialzustände mit kleinerem $k_{\parallel}$ von Bedeutung ist. Die dadurch auftretenden Lebensdauer verbreiterungen geben die Autoren mit weniger als 40 meV an, auch wenn (gegenüber einer reinen Wasserstoffwellenfunktion) eine deutlich erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Bildpotentialzustände an der Oberfläche angenommen wird.

IX. Literaturverzeichnis

- /1/: D.P.Woodruff, S.L.Hulbert, P.D.Johnson und N.V.Smith
Phys. Rev. B **31**, 4046 (1985)
- /2/: E.W.Plummer und W.Eberhardt:
**Angle- resolved Photoemission as a Tool for the
Study of Surfaces**
Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982)
- /3/: F.J.Himpsel:
Angle- resolved Photoemission
Adv. Phys. **32**, 1 (1983)
- /4/: F.J.Himpsel und N.V.Smith:
Physics Today, p.60 (Dez. 1985)
- /5/: R.Courths, S.Hüfner und H.Schulz:
Z. Phys. B **35**, 107 (1979)
- /6/: S.D.Kevan:
Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983)
- /7/: V.Dose:
Appl. Phys. **14**, 117 (1977)
- /8/: J.B.Pendry:
J. Phys. C **14**, 1381 (1981)
- /9/: T.Fauster und F.J.Himpsel:
J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1111 (1983)
- /10/: A.Goldmann, V.Dose und G.Borstel:
Phys. Rev. B **32**, 1971 (1985)

- /11/: D. Straub und F. J. Himpel:
Phys. Rev. B **33**, 2256 (1986)

- /12/: A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann und V. Dose:
Phys. Rev. B **32**, 837 (1985)

- /13/: R. F. Garrett und M. V. Smith:
Phys. Rev. B (**März 1986**)

- /14/: D. Fröhlich:
**2-Photonenspektroskopie in Festkörpern in
Festkörperprobleme I** (1970); Hrsg: O. Madelung

- /15/: W. Kaiser und C. G. B. Garrett:
Phys. Rev. Lett. **7**, 229 (1961)

- /16/: **Laser and Electron- Beam Solid Interactions and
Material Processing**, ed. by
J. F. Gibbons, L. D. Hess an T. W. Sigmon
(North- Holland, Amsterdam 1981)

- /17/: E. M. Logothetis und P. L. Hartman:
Phys. Rev. **187**, 460 (1969)

- /18/: M. Wautelet:
Surf. Sci. **95**, 299 (1980)

- /19/: H. W. Rudolph:
Dissertation, Universität München (1980)

- /20/: M. Bensoussan und J. M. Moison:
Phs. Rev. B **27**, 5192 (1983)

- /21/: R. T. Williams, T. R. Royt, J. C. Rife, J. P. Long
und M. N. Kabler:
J. Vac. Sci. Technol. **21**, 509 (1982)

- /22/: J.Bokor, R.Haight, R.H.Storz, J.Stark, R.R.Freeman
und P.H.Bucksbaum:
Phys. Rev. B **32**, 3669 (1985)
- /23/: K.Giesen:
Dissertation, Universität München (1986)
- /24/: K.Giesen:
Diplomarbeit, Universität München (1981)
- /25/: F.Hage:
Diplomarbeit, Universität München (1981)
- /26/: E.T.Goodwin:
Proc. Cambridge Philos. Soc. **35**, 205 (1939)
- /27/: V.S.Antonov und K.L.Hohla:
Appl. Phys. B **32**, 9 (1983)
- /28/: N.Bloembergen:
Nonlinear Optics
Benjamin Inc., New York (1965)
- /29/: W.Demtröder:
Laser Spectroscopy
Springer Verlag, Berlin (1982)
- /30/: J.A.R.Samson und G.N.Haddad:
J. Opt. Soc. Am. **64**, 1346 (1974)
- /31/: H.J.Rieß:
Diplomarbeit, Universität München (1986)
- /32/: G.Ertl und J.Küppers:
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Verlag Chemie, Weinheim (1974)

- /33/: F.J.Himpsel und D.E.Eastman:
Phys. Rev. Lett. **41**, 507 (1978)
- /34/: W.Shockley:
Phys. Rev. **56**, 317 (1939)
- /35/: I.Tamm:
Phys. Z. d. Sovjet- Union **1**, 732 (1932)
- /36/: P.M.Echenique und J.B.Pendry:
J. Phys. C **11**, 2065 (1978)
- /37/: S.J.Gurman:
Surf. Sci. **55**, 93 (1976)
- /38/: E.G.McRae:
Rev. Mod. Phys. **51**, 541 (1979)
- /39/: L.D.Landau und E.M.Lifshitz:
Electrodynamics of Continuous Media
(Pergamon Press, London 1965)
- /40/: M.W.Cole und M.H.Cohen:
Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969)
- /41/: P.D.Johnson und N.V.Smith:
Phys. Rev. B **27**, 2527 (1983)
- /42/: P.M.Echenique, F.Flores und F.Sols:
Phys. Rev. Lett. **55**, 2348 (1985)
- /43/: N.D.Lang und W.Kohn:
Phys. Rev. B **7**, 3541 (1973)
- /44/: R.E.Dietz, E.G.McRae und R.L.Campbell:
Phys. Rev. Lett. **45**, 1280 (1980)

- /45/: N.V.Smith:
Phys. Rev. B 32, 3549 (1985)
- /46/: N.Garcia, B.Reihl, K.H.Frank und A.R.Williams:
Phys. Rev. Lett. 54, 591 (1985)
- /47/: V.Dose, W.Altmann, A.Goldmann, U.Kolac
und J.Rogozik:
Phys. Rev. Lett. 52, 1919 (1984)
- /48/: J.C.Campuzano, R.Dus und R.G.Greenler:
Surf. Sci. 102, 172 (1981)
- /49/: P.Heimann und H.Neddermeyer:
J. Phys. F 6, L257 (1976)
- /50/: S.L.Hulbert, P.D.Johnson, M.Weinert und R.F.Garrett:
Phys. Rev. B 33, 760 (1986)
- /51/: F.J.Himpsel:
private Mitteilung
- /52/: P.O.Gartland und B.J.Slagsvold:
Phys. Rev. B 12, 4047 (1975)
- /53/: W.Eberhardt und F.J.Himpsel:
Phys. Rev. B 21, 5572 (1980)
- /54/: J.A.Knapp, F.J.Himpsel und D.E.Eastman:
Phys. Rev. B 19, 4952 (1979)
- /55/: J.Hermanson:
Solid State Com. 22, 9 (1980)
- /56/: A.M.Malvezzi, H.Kurz und N.Bloembergen:
Appl. Phys. A 36, 143 (1985)

- /57/: N.Tzoar und J.I.Gersten:
Phys. Rev. B **12**, 1132 (1975)

- /58/: P.O.Gartland, S.Berge und B.J.Slagsvold:
Phys. Norv. **7**, 39 (1973)

- /59/: J.K.Grepstadt, B.J.Slagsvold und I.Bartos:
J. Phys. F **12**, 1679 (1982)

- /60/: O.Jepsen, D.Glötzel und A.R.Mackintosh:
Phys. Rev. B **23**, 2684 (1981)

- /61/: J.F.Janak, A.R.Williams und V.L.Moruzzi:
Phys. Rev. B **11**, 1522 (1979)

- /62/: H.Eckardt, L.Fritsche und J.Noffke:
J. Phys. F **14**, 97 (1984)

- /63/: M.Weinert, S.L.Hulbert und P.D.Johnson:
Phys. Rev. Lett **19**, 2055 (1985)

- /64/: J.B.Pendry, C.G.Larsson und P.M.Echenique:
Surf. Sci. **166**, 57 (1986)

- /65/: P.M.Echenique und J.B.Pendry:
Surf. Sci. **166**, 69 (1986)

- /66/: J.B.Pendry und S.J.Gurman:
Surf. Sci. **49**, 87 (1975)

- /67/: P.M.Echenique und J.B.Pendry:
J. Phys. C **11**, 2065 (1978)

- /68/: E.G.McRae und M.L.Kane:
Surf. Sci. **108**, 435 (1981)

- /69/: F.J.Himpsel und N.V.Smith:
private Mitteilung

- /70/: G.Thörner:
private Mitteilung
- /71/: G.Thörner und G.Borstel:
Vortrag auf der DPG- Frühjahrstagung '86 und
zur Veröffentlichung eingereicht
- /72/: P.Gies:
eingereicht bei J. Phys. C
- /73/: P.Gies:
private Mitteilung
- /74/: D.Straub und F.J.Himpsel
Phys. Rev. Lett. 52, 1922 (1984)
- /75/: S.L.Hulbert, P.D.Johnson, N.G.Stoffel, W.A.Royer
und N.V.Smith
Phys. Rev. B 31, 6815 (1985)
- /76/: K.Giesen, F.Hage und W.Steinmann
Annals of the Israel Physical Society 6, 446 (1983)
- /77/: J.Hölzl und F.K.Schulte
Work function of metals
in Solid Surface Physics 85
(Springer 1979)
- /78/: K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Rieß
und W.Steinmann
Phys. Rev. Lett. 55, 300 (1985)
- /79/: K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Rieß
und W.Steinmann
Phys. Rev. B 33, 5241 (1986)

- /80/: W.Altmann, unveröffentlichte Daten
- /81/: S.L.Hulbert, P.D.Johnson, N.G.Stoffel und N.V.Smith
Phys. Rev. B **32**, 3451 (1985)
- /82/: W.Altmann, V.Dose, A.Goldmann, U.Kolac und J.Rogozik
Phys. Rev. B **29**, 3015 (1984)
- /83/: B.Reihl, K.H.Frank und R.R.Schlittler
Phys. Rev. B **30**, 7328 (1984)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Steinmann für die Betreuung meiner Arbeit.

Die wertvollen Diskussionen mit Herrn Dr. F.J. Himpsel haben zu wichtigen Teilen dieser Arbeit angeregt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Karl Giesen. Unsere konstruktive und freundschaftliche Zusammenarbeit beim Aufbau des Experiments und die Vielzahl von fruchtbaren Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen. In diesem Zusammenhang danke ich ebenfalls Herrn H.J. Rieß für seine kreative Mitarbeit.

Weiterhin danke ich den Mitgliedern unserer Gruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den Angestellten der Institutswerkstätten - insbesondere Herrn A. Selzle und Herrn J. Wieser - für ihre zuverlässige und sorgfältige Anfertigung der Arbeiten zum experimentellen Aufbau.

Einen ganz besonderen Dank richte ich auch an meine Frau Gisela, die mich nicht vergessen ließ, daß das Leben nicht nur aus Physik besteht.

Lebenslauf

Name	Friedhelm Hage
Geburtsdatum	25. 6. 1954
Geburtsort	Kalletal- Hohenhausen
Eltern	Hermann Hage Anni Hage, geb. Weber
1961 - 1964	Volksschule in Lemgo- Lüerdissen
1964 - 1965	Volksschule in Kalletal- Hohenhausen
1965 - 1973	Gymnasium in Lemgo
15. 5. 1973	Abitur
1973 - 1975	Bundeswehr
1975 - 1978	Studium der Physik an der Georg- August- Universität in Göttingen
1978 - 1981	Studium der Physik an der Ludwig- Maximilians- Universität in München
1979 - 1981	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. W. Steinmann Thema: "Zweiphotonen- Photoemission aus Silizium: Vakuumsystem, Proben- präparation und Energieanalysator"
Dez. 1981	Diplom
seit 1982	Arbeiten zur Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. W. Steinmann
1982 - 1983	Beschäftigung im Sonderforschungs- bereich 128
1984 - 1986	wissenschaftlicher Angestellter der Universität München
seit	
24. 10. 1985	verheiratet mit Gisela Hage, geb. Walcher

